

カチオン硬化の技術動向

角岡正弘 大阪府立大学大学院 工学研究科 教授

〒599-8531 大阪府堺市学園町1-1, Tel/Fax 072-254-9291, E-mail: tsunooka@chem.osakafu-u.ac.jp

1 はじめに

UV(紫外線)硬化技術はその急速硬化という経済性(省エネルギー化), 環境保全(VOCの抑制)そして良質な部品の製作などその特異な技術により急速に発展し, 今や広い分野でいろいろな使われ方がされている。特に我が国においてはエレクトロニクス関連部品の製造で重要な役割を果たしていることはよく知られている。この技術がおもしろいのは, ヨーロッパおよび米国ではそれぞれ, 木工製品などの表面加工やグラフィックスなどの分野が盛んでその利用法は国によって差があることである。その根幹をなす硬化技術はラジカルUV硬化であるが, 近年, 後述する理由もあって, カチオンUV硬化に関心が集まっている。また, カチオン硬化は必ずしもUVばかりではなく潜在性触媒として特定の温度以上で作用するものもある。本稿ではカチオンUV硬化を中心に技術の動向とその応用展開について例をあげながら解説する。また, 最後にカチオン熱硬化についても現状を紹介する。

カチオンUV硬化は注目されている割には開始剤あるいはモノマーなどの販売量が伸びないといわれる¹⁾。事実, ラジカルUV硬化に比べるとまだその利用の程度は低く, 伸び率も高いとはいえない。よく知られているようにUV硬化技術は3つの基本的な技術, すなわち光源, フォーミュレーション(開始剤, モノマーおよびオリゴマーなどの組合せ方および広義では組み合わせたもの)それから応用(製造プロセスおよび製品を含む)から成り立っていて, 特にどのように応用するかが非常に重要なテーマである。光源およびフォーミュレーションについてはそれぞれのメーカーから技術情報が得られても応用については肝心のところは企業秘密として公開されないことになる。カチオンUV硬化の実用化も進んでいるが, 現在まだ応用面で手

探りの状況が続いているように思われる。

なぜカチオンUV硬化なのかから考えてみよう。長所としては

①酸素存在下でもUV硬化可能である。これはラジカルUV硬化の最大の欠点で薄いコーティングになればなるほど表面の硬化が難しくなる。そういう意味で表面物性が重要な接着, 剥離などを目的とする表面加工では意味がある。

②ビニルエーテル類, エポキシ化合物, あるいはラクトン類の重合が可能である。すなわち, ラジカル硬化では可能でないモノマーの重合が可能であるので応用面での新しい展開が期待できる。例えば, 硬化時に収縮率がほとんどないエポキシ樹脂は基板表面との密着がよく接着強度を高めるのに有利であり, 硬化物の力学物性も優れているという特長がある。

③UV硬化はカチオン・リビング重合であり, 重合の開始は光であるが後は熱重合である。これは長所でもあるが, 硬化時の温度が硬化に大きく影響するという欠点にもなる。

④カチオンUV硬化速度がカチオン熱硬化に比べて遙かに大きい。

欠点としては

①湿度の影響が大きい。これは硬化時の湿度ということではなく水が微量あっても問題ではない。また, 塩基による阻害がみられる。例えば, 塩基性の染料や顔料を含む材料の硬化には向かない。

②市販されている開始剤およびモノマーの種類がラジカル硬化の材料と比べて少ないので選択種が制限されるだけでなく, それぞれが高価である。これは応用にあたっては重大な問題で, 製品のコストおよび硬化物の物性(製品の仕上がり)とも関連する。

③一般的にラジカルUV硬化に比べると硬化速度が小さい。

④硬化物中に残る酸性物質の影響。前述したように、カチオン重合(硬化)は光で生成した酸を開始剤とする重合であり、リビング重合であるので対アニオンとの塩としてカチオンが残ることになる。硬化物によってはこの塩あるいは酸が触媒となるような反応(加水分解、金属の腐食など)を起こす可能性があるので注意がいる。

⑤対アニオンの SbF_6^- が劇物であること。用途によっては使いづらい。

以上の長所や欠点を考慮してカチオンUV硬化を利用する必要がある。現在、カチオン硬化が興味をもたれるようになった理由は前述したように薄膜で酸素の影響なしで硬化できること、エポキシ系硬化物などの物性が優れていること(接着性、機械強度、耐久性など)などカチオン硬化の特長を生かそうとする積極的な動機と、ラジカルUV硬化によく用いられるアクリル系モノマーには皮膚刺激があるのでモノマーを他のもので置き代えたいという受け身的な立場がある。アクリル系のモノマーの代わりにビニルエーテルは都合がいいのだが、酸があると加水分解してアルデヒドを生成するという欠点がある。もちろんビニルエーテルはラジカルでは単独重合しないので、他のモノマーと組み合わせてラジカル硬化で用いればこのような心配はないのでそのような使い方を進めているケースもある。

現在では以上の長所、欠点を考慮して、離型紙の表面硬化、光デバイス用途(主には接着剤など)の分野で利用が始まっている。

本稿ではこれらの点を考慮して、いまカチオンUV硬化技術はどのような新しい技術があるか、またその特長を応用面でどのように利用するかについて解説する。

2 カチオンUV硬化に用いられる開始剤²⁾

開始剤としては図1に示すように、主には芳香族ヨードニウム塩(以下、DISと略す)と芳香族スルホニウム塩(TSS)の2つがある。TSSの代表例として、TSS-1およびTSS-2がよく利用される。

図2に示すようにDISの光分解でカチオン(酸)を生成するが、途中、ホモリシス過程(主過程)とヘテロリシス

過程がある。前者ではラジカルおよびカチオンラジカルが生成し、カチオンラジカルはモノマーなどから水素引き抜き酸を生成する。カチオン重合は図2に示したように進行する。

スルホニウム塩にはさらに図1に示したフェナシル基をもったもの(TSS-3)³⁾が再検討されており、エステルユニットを持ったもの(TSS-4)⁴⁾が開発されている。これらの化合物は合成が容易であり、さらには溶解性がよいという特長がある。また、TSS-3およびTSS-4は熱的にも酸を発生する。

実用的にTSS-1あるいは2がDISよりもよく利用されるのは、ポットライフ(TSSがエポキシ化合物中で安定、すなわち熱的に硬化を促進しないこと)が長く、後述するように溶解性が良好で、光の吸収領域が長波長まであることによる。

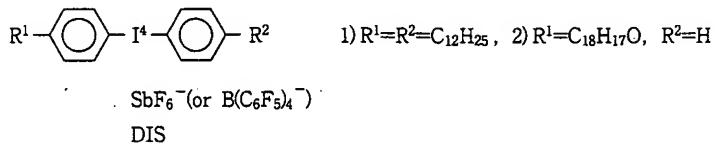
これらの開始剤の実用面での問題点としては、1)モノマーに対する溶解性が悪い、2)開始剤の吸収領域が光源からでる光の波長とあわず、効率のよい光吸収ができない、あるいは3)対アニオン(SbF_6^- など)に毒性が問題になるものがあり、硬化物の用途が限られるなどの問題点がある。

溶解性はDISよりもTSSの方がよい。前者の溶解性を改善するためにヨードニウム塩では長鎖のアルキル基あるいはアルコキシ基を導入して溶解性の改善を図っている(図1)。さらに、毒性とも関連するが、対アニオンにB(C_6F_5)₄を利用すると、アニオンの毒性がなくなるだけでなく溶解性の改善にもつながる。さらに、開始剤としての活性も SbF_6^- よりも数倍高くなる。

光源としてよく利用される高圧水銀ランプは紫外部で366, 313および254nmで強い光を出しており、その強度比はおよそ1:0.5:0.15程度である。もちろん、短波長の方が光強度は小さくても1光子のエネルギーが大きい。DISでは313nmの光はほとんど利用できないが、TSSでは320nmまで吸収があるのである程度利用できる。しかし、366nm光は前者では全く利用できないし、後者でも吸収はわずかである。そこで増感剤の利用が考えられることになる。

DISに対する増感剤としては、アントラセン、フェノチアジン、チオキサントンなど366nmに吸収のある多核芳香族化合物が利用できるが、実用的にはチオキサントン誘導体(2あるいは4位にイソプロピル基をもつもの。工業

芳香族ヨードニウム塩



DIS

芳香族スルホニウム塩

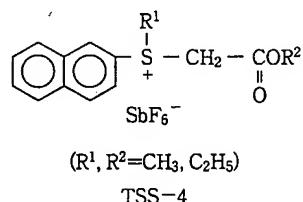
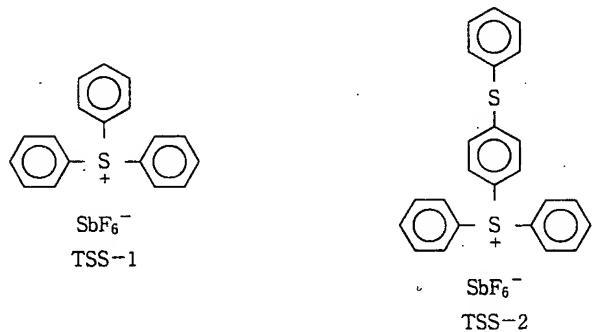


図1 芳香族ヨードニウム塩および芳香族スルホニウム塩

的には、2-あるいは4-置換体の混合物 (ITX) がよく利用される²。これは図3 にあるように励起した ITX から DIS への電子移動によると考えられている。

N-ビニルカルバゾール (NVK) の増感作用は電子移動による増感作用とラジカルからカチオンの生成という2つの作用によりカチオン重合を促進できるので興味深い^{3,4}。すなわち、NVK (29モル%) を共存させるとシクロヘキセンオキシドの重合が著しく促進される。この結果は図4 に示したように励起した NVK から DIS への電子移動によりカルバゾールのビニル基はカチオンラジカルになり、DIS は分解してアリールラジカルを生成する。このラジカルは NVK に付加して新しいラジカルを生成する。このラジカルの DIS による酸化でカチオン種が生成する。このときさらに DIS が分解してアリールラジカルを生成する。こ

のようにしてカチオン種が増殖されてシクロヘキセンオキシドの重合が加速されることになる。なお、NVK はラジカルでもカチオンでも重合するので、NVK の単独重合もあるが、上述した重合の加速はエポキシ基の消失速度から考察されたものである。

最近、カルバゾール誘導体は DIS だけでなく TSS の増感剤としても作用することが見出された⁵。DIS の増感剤は多く知られているが TSS の増感剤については報告例がないので興味深い。

3 新しいモノマーとカチオンUV硬化システム

前述したようにラジカルUV硬化に比べカチオンUV硬化はその速度が低いことが一つの欠点であるので、光カ

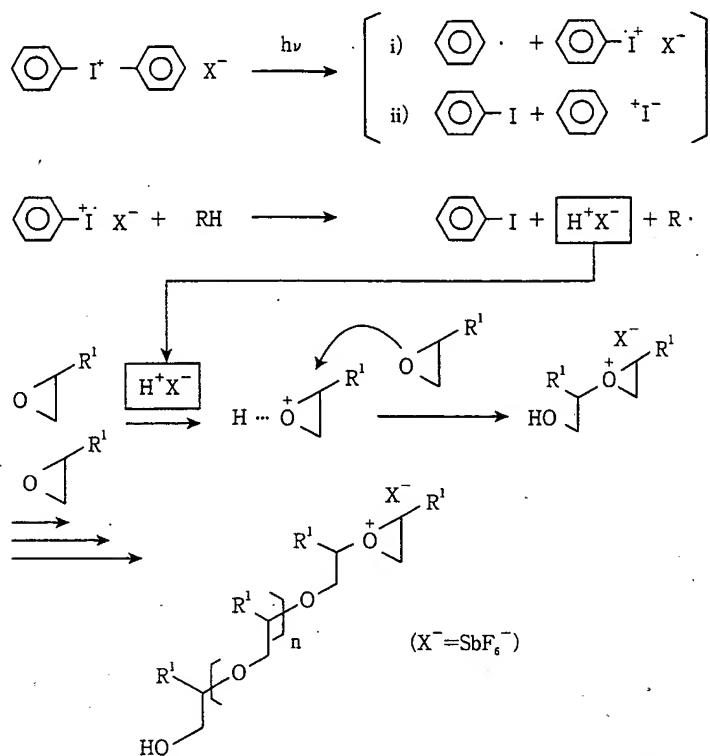


図2 芳香族ヨードニウム塩の光分解とエポキシ化合物のカチオン重合

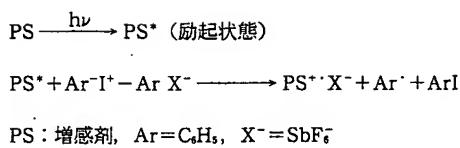


図3 電子移動によるカチオンラジカルの生成（増感作用）

チオン重合速度を大きくする立場からモノマーの開発例（図5）を見てみよう。

エポキシ化合物の光カチオン重合は開始速度は大きいが重合率が高くならない。すなわち、カチオン種が生成したエーテル結合に捕捉されることにより重合が遅くなる。オキセタンは開始速度は遅いが高い重合率まで進行する。そこで、オキセタンの重合にエポキシ化合物をプロモーター（5モル%程度）として添加すると光カチオン重合速度を大きくすることができ実用的な意味がある。さらに、オキセタンに置換基（1b）を導入するとその速度を高めることができるのでなく、他のオキセタン類（例えば1a）と組み合わせたときには1aの速度を大きくすることができます

る⁹。

前述したようにDISはラジカル酸化剤としてカチオン種を増殖することができるので、同一分子内にエポキシ基とアリル基をもつ化合物（2）では確かにエポキシ基の重合速度は著しく大きくなる⁹。

同様の原理で分子内にエポキシ基と水素供与性のグループ（ベンジル基（3）、アリル基、プロパルギル基、アセタール基（4）あるいはエーテル基）を導入すると構造によっては初期の速度が小さくなるものもあるが、最終の重合率を高くすることができる¹⁰。原理は同じでモノマー中に生成したラジカルの酸化でカチオンを生成させることによる。このとき重合の加速は用いた開始剤によって異なり、ベンジルエーテル基をもつモノマー（3）では、DIS > TSS-3 = TSS-1となる。この結果はDIS、TSS-3およびTSS-1それぞれの電極電位が-0.2、-0.7、-1.01～-1.46であり、その酸化力の違いによって説明されている。もちろん、ラジカル側の電位も関係するので、どの開始剤でもいつも酸化反応が進行するわけではない。

ビニルエーテルはラジカル共重合が可能であるばかりで

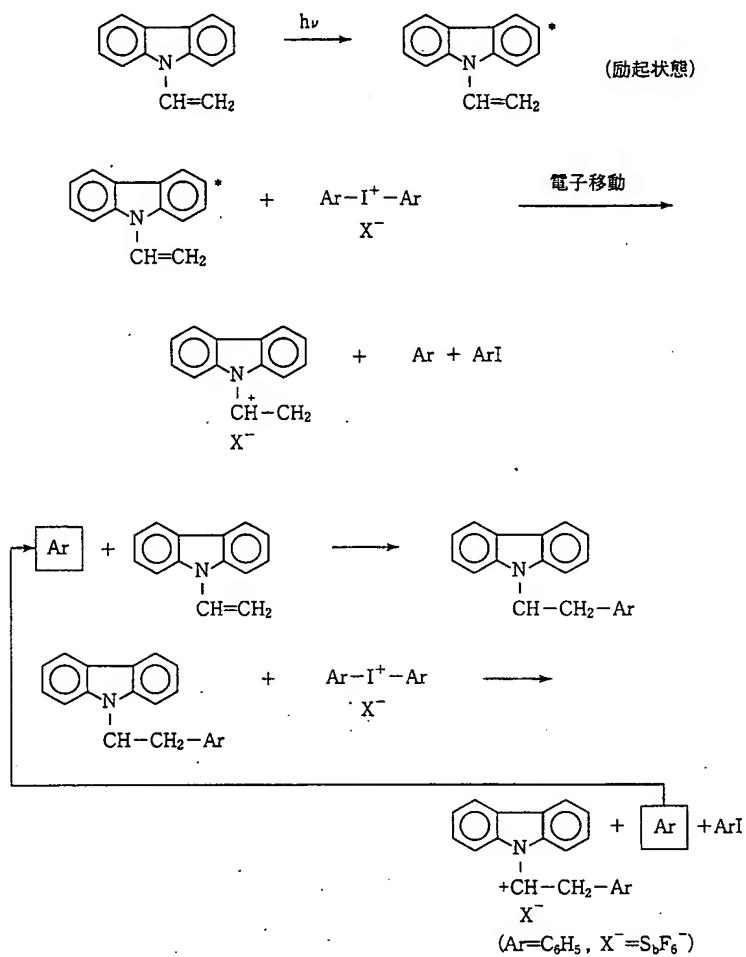


図4 N-ビニルカルバゾールの増感作用

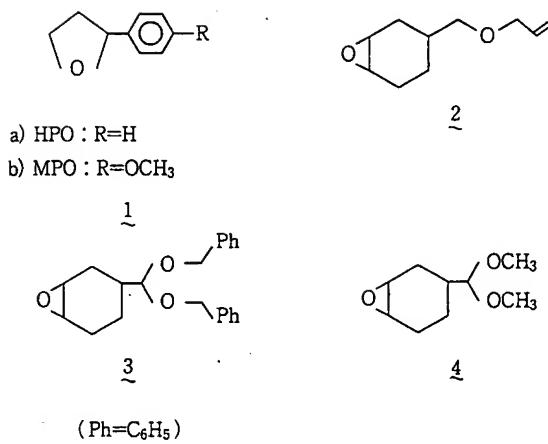
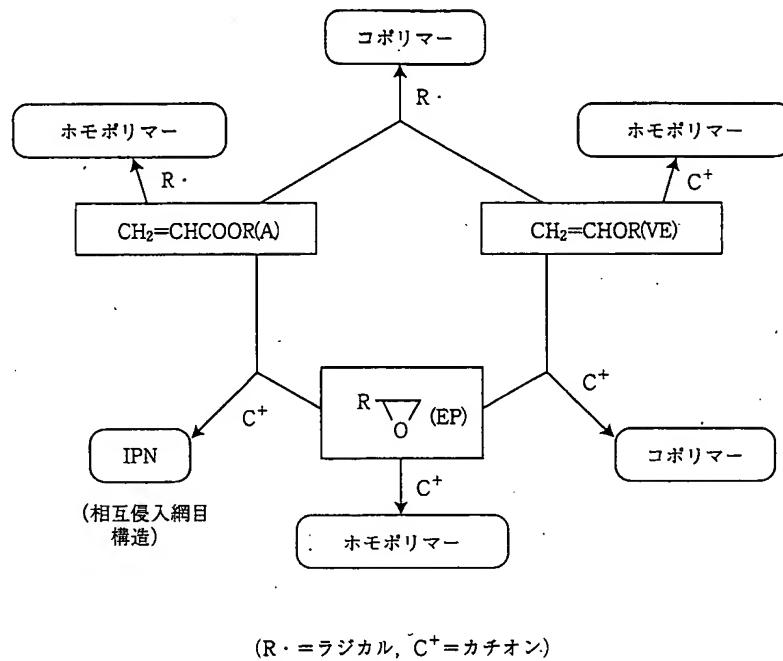


図5 光開始カチオン重合を加速するモノマーの例

なく、カチオン重合も可能である。そこでラジカルあるいはカチオンを利用したハイブリッドUV硬化が報告されている¹⁰。図6に示すように、アクリルモノマーとビニルエーテルではラジカル共重合ができる、ビニルエーテルとエポキシ化合物では共重合体が、またアクリルモノマーとエポキシ化合物ではIPN(相互侵入網目構造)を形成する(このときは光開始剤としてラジカル開始剤とカチオン開始剤を併用する)。IPNの形成によって、フィルムの強度は高められ、耐溶剤性も上がる。

最近、環境保全の立場からパウダーUVコーティングが注目を集めしており、カチオンUV硬化を利用するパウダーコーティングも検討され始めている¹¹。エポキシ化合物の硬化は物性面での特長をもつのでその意義は大きい。



(R· = ラジカル, C+ = カチオン.)

A=ヘキサンジオールジアクリラート, トリメチロールプロパントリアクリラート

VE=トリエチレングリコールジビニルエーテル, 脂肪族系ウレタンジビニルエーテル

E=脂環式ジエポキシド, ピスフェノールA=ジエポキシド誘導体

開始剤=Irgacure 651, 819 (ラジカル開始剤)

トリアリールスルホニウム塩, ジアリールヨードニウム塩

(カチオン開始剤)

図6 ハイブリッド硬化システム

4 カチオン熱硬化

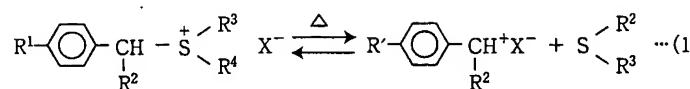
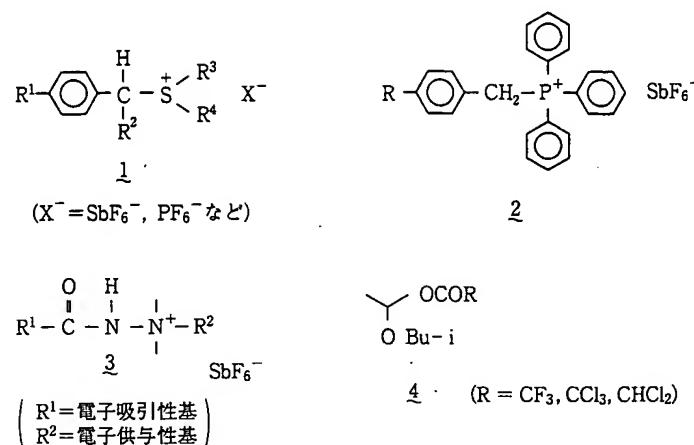
これまでカチオンUV硬化について述べてきたが、ある温度以上の熱刺激でカチオン硬化を促進する方法も開発されており、これは熱潜在性触媒としていろいろなものが開発されている。カチオン種の生成速度から考えると、硬化速度の面ではUVの方が優れているが、光が当たらないところでは硬化できないのが欠点である。

図7に示した種々の塩が潜在性触媒としての活性を示す¹³。これらの触媒はある温度（例えば100°C以上）で活性を示す。スルホニウム塩（1）は熱平衡を温度をあげて右にずらすことによりベンジルカチオンを生成させる。また、（2）のホスホニウム塩では、活性水素を利用してカチオン重合を開始させる。

図8には増殖型の酸発生剤の例を示した¹⁴。酸の存在に

よって更に酸を発生するもので、一度酸が生成すると増殖的に酸を生成するものである。化学增幅型フォトレジストの触媒として興味深いがカチオンUV硬化ではどの程度硬化があるかはまだよく検討されていない。また、生成する酸がトルエンスルホン酸のような弱い酸であるためエポキシ基の重合に対する活性が低い。したがって、エポキシ基の重合で硬化する速度よりも速く酸の増殖が進行するかどうか、実用的な意味での検討はこれからといったところである。

UV硬化の欠点は光が当たらないところは硬化できないことである。今、述べた潜在性触媒の併用、あるいは前述したスルホニウム塩（TSS-3あるいはTSS-4）では光でも熱でも酸が生成するので、そういう欠点を改良する立場からの利用も重要ななると思われる。



(R^1, R^2 = 電子供与性基, R^2 = 嵌高い基, R^3, R^4 = 電子吸引性基)

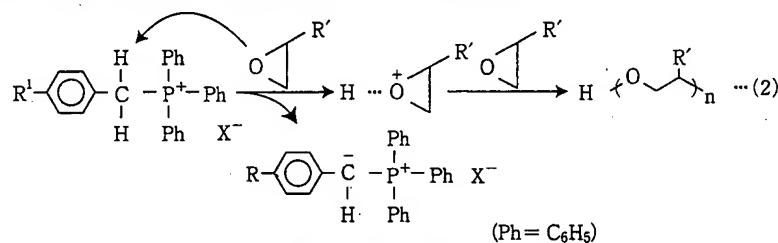


図7 熟潜在性触媒（酸発生剤）

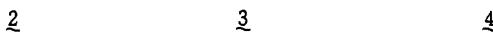
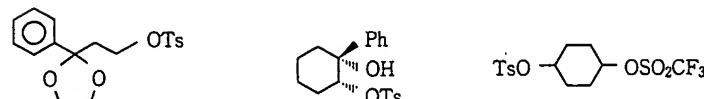
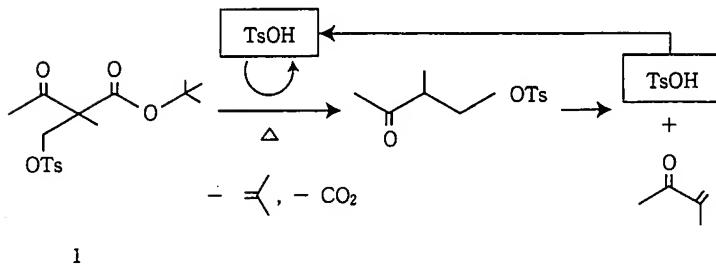


図8 热酸増殖剤とその反応

5 おわりに

本稿ではカチオン硬化の現状と動向の立場から、問題点とその解決策の例について述べた。カチオン硬化、特にUV硬化はまだこれからの感じがする。一番の問題は、ラジカルUV硬化に比べ、カチオンでないとだめだという応用がない限り、情報と材料が豊富なラジカルUV硬化ですますというのが現実であろう。したがって、そういう意味でも離型剤として利用されたエポキシ変性シリコンのカチオンUV硬化は興味深い実用化の例である。ヨードニウム塩の対アニオンとしてB(C₆F₅)₄を開発した意義は大きい。また、前述した増感剤としてのカルバゾール誘導体はカチオンUV硬化（光三次元造形）の実用的な研究段階で開発されたもの（JSR㈱）とCrivello（レンスラー大）の報告がほぼ同時期なのは興味深い。恐らくJSRの成果は会社の研究なので結果はもっと早く出されていたと思われる。これらの例を見てもわかるように技術的な革新によって新しい分野が開かれたものとして興味深い。カチオンUV硬化については応用を含めた研究がまだ不足しているように思われる。これから展開を期待したい。

参考文献

- 1) R. S. Davidson, 第9回フュージョンUV技術セミナー（大阪）(2001) p. 5.
- 2) 角岡正弘, 日本接着学会誌, 34, 395 (1998).
- 3) J. V. Crivello, S. Kong, *Macromolecules*, 33, 833 (2000).
- 4) E. Takahashi, A. Shirai, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 12, 147 (1999).
- 5) Y. Hua, J. V. Crivello, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 38, 3697 (2000).
- 6) Y. Hua, J. V. Crivello, *Polym. Preprints*, 42 (2) 781 (2001).
- 7) Y. Chen, T. Yamamura, K. Igarashi, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 38, 90 (2000).
- 8) H. Kato, H. Sasaki, *Polym. Preprints*, 42 (2) 729 (2001).
- 9) J. V. Crivello, *Polym. Preprints*, 42 (2) 773 (2001).
- 10) J. V. Crivello, R. A. Ortig, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 39, 2385 (2001).
- 11) C. Decker, *Polym. Preprints*, 42 (2) 761 (2001).
- 12) N. Reisinger, *Proc. RadTech '99, Berlin* (1999) p. 628.
- 13) 三田文雄, 遠藤剛, 高分子, 45, 128 (1996).
- 14) 有光晃二, *Polym. Preprints, Japan*, 50 (1) 1 (2001).

用語解説

VOC

「Volatile Organic Compounds」(揮発性有機化合物)の略。主に材料中の有機溶剤等揮発性の有機化合物のことを指す。大気汚染源としての問題が注目される。

増感作用(増感剤)

UV光合物（A）に少量添加するUV光合物（B）の光反応性を増す作用である。増感剤（B）の増感作用（B）は、Aの作用を増感作用（A+B）と表す。増感剤（B）は、Aの光吸収（A+B）を用いてAの活性を増す。

IPN(相互嵌入高分子網目)

複数の異なる高分子網目が化学結合によって、相互に入り組み、構造を形成した状態のこと。

役立つ情報

会員登録

会員登録: Tel & Fax: 043-290-3462

mail: info@ppi-tochiba.ac.jp

URL: <http://ppi-tochiba.ac.jp/4api/>

会員登録

会員登録: Tel: 03-3360-0155 Fax: 03-3360-2270

mail: iscan@radtechjapan.org

URL: <http://www.radtechjapan.org>

カチオン系UV硬化システムのマーケット

折笠輝雄

フュージョン UV システムズ・ジャパン(株) 代表取締役社長

〒104-0033 東京都中央区新川1-9-3, Tel 03-5542-3980, Fax 03-5542-3992

1 はじめに

ラジエーション硬化技術が産業用に利用され始めた時期に関して、筆者は詳しい調査はしていないが、少なくとも1970年代には実用に供されていた(フォトレジストは1960年代に既に利用されていた)。そして、その実用に用いられた硬化材料のほとんどは、フリーラジカル系であった。

また、ラジエーション硬化マーケットは、1990年代に入り世界的に経済は下降期に入っているにもかかわらず、急成長を遂げている。この急成長を遂げた原動力には、技術進歩が格段に進んだことが挙げられるが、この中にはフリーラジカルでは得られない特性を持ったカチオン系UV硬化システムの開発も大きい。

本稿では、このカチオン系UV硬化システムのマーケットに関して、その概要を述べる。

2 カチオン系UV硬化システムの特徴

カチオン重合は、UV光によって光開始剤からルイス酸やプロンステッド酸等が発生し、重合を開始し、これらの酸が尽きるまで反応は継続する¹⁻³⁾。

この反応プロセスは、フリーラジカル系にはない大きな特徴として、停止反応がないことが挙げられる。このことは、酸が系の中に存在する限りは反応が継続する事を示唆し、よってモノマーがポリマーに転換するコンバージョンも非常に高いものが得られる可能性をもつ。

また、反応中に酸素による硬化阻害がないので、薄膜コーティングにおいても、窒素等によるUVチャンバーのイナート化デザインの必要性もない。ただしカチオン系UV硬化反応は、反応媒体中にアミン等の求核物質が存在すると、光によって生成された酸と求核反応を起こし、重

合を停止してしまう。この系の反応阻害要因は、求核物質の存在があるので、利用する際に基材の表面状態等を十分に検討する必要がある。

以下にカチオン系硬化剤の特性、及びその硬化皮膜の物理的特性を列記する。

2.1 硬化剤の特性

(1) 硬化速度

初期の頃から紹介されている、エポキシ樹脂とトリアリルスルフニウム塩等の光開始剤でフォーミュレートした硬化剤は、重合の成長反応が遅く、この遅い反応速度を利用した用途で使用されている。

最近のカチオン系硬化剤としては、エポキシ樹脂よりも炭素数の一つ多い4員環エーテル化合物であるオキセタン樹脂が市販され、さらにホウ酸塩系光開始剤が市販されるようになった。これにより、硬化速度が遅いという概念が一掃され、フリーラジカル系と同等な硬化速度を今日では持つようになっている。

現在のカチオン系UV硬化システムは、遅効性硬化システムから即効性硬化システムまで幅広く揃えられている。

(2) 皮膚刺激性

エポキシ、ビニルエーテル、オキセタン等の樹脂は、アクリレート系樹脂に比較し皮膚刺激性が低いので、作業性、安全性に優れている。

(3) 酸素阻害

既に述べたように、酸素阻害の影響を受けないので、薄膜硬化、表面硬化特性に優れる。

2.2 硬化皮膜の物理的特性

(1) 硬化収縮/密着性

硬化収縮が非常に少ないため、ほとんどのプラスチッ

ク、金属、基材との密着性に優れている。また、硬化後にカールが出ないことを必要とされる用途にも優位性をもつ。

(2) 低抽出性

求核性物質が存在しない限りは停止反応がないので、コンバージョンが高くなる。よって、モノマー等の抽出性は非常に低くなる。

3 マーケット

3.1 ラジエーション硬化マーケット全般

ラジエーション硬化マーケットは、1995年から2000年にかけては、北米大陸、西ヨーロッパ、日本の低経済成長にもかかわらず、グローバルベースで約7～10%の成長を見せていている。また、次の10年間での成長はグローバルベースで6～7%と予測されている⁶⁾。

しかしながら、2001年から2002年にかけてのラジエーション硬化マーケットは、地域別に大きな変動が起きている。その特筆すべき変動を以下に挙げる。

(1) 北米大陸

日本以上に産業の空洞化が進行し、一般消費の下落と重なり、2001年は前年に比較してラジエーション硬化マーケットもほぼ微増に留まった様子。また2002年も横ばいが予測されている。

(2) 中国

「世界の工場」と化した中国では、ラジエーション硬化マーケットの成長も目覚ましい。RadTech Chinaの発表によれば⁷⁾、1993年から2000年までの年平均成長率は25%を越え、特に1998年から2000年の3年間の成長は少なく見積もっても50%を越えているとのこと。2001年の成長率も

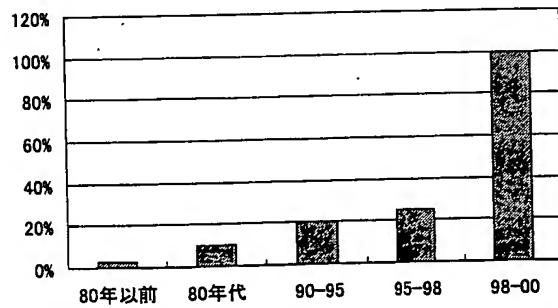


図1 Rapid growth rate of RadTech in China

少なく見ても20%以上を記録している様子である。

(3) 日本

実質的にマイナス経済成長の真っ直中にいる日本において、ラジエーション硬化マーケットの成長は著しい。

RadTech Japanの発表によれば、2000年のUVハードコーティングの成長は、光ファイバー、自動車用ヘッドランプ、携帯電話、オーディオパーツ等を原動力にして、17%以上を記録している⁸⁾。

(4) ヨーロッパ

ヨーロッパのラジエーション硬化マーケットは比較的安定した成長を継続し、年率7～8%の成長を示している⁹⁾。

アプリケーション別のマーケットを見ると、ヨーロッパのマーケットにおいては、木工/家具、及び印刷/パッケージ分野が全体の70%近くを占めている。

3.2 カチオンUV硬化マーケット

カチオンUV硬化材料は、前述の通りフリーラジカル硬化材料にはない特性を揃えていることで成長が期待された。

ヨーロッパにおいては、期待されるマーケットの一つとしてフレキソUV印刷を用いた軟包装食品パッケージの外装印刷があった。この分野で、カチオンUVインキは成長を始めたが、1999年末頃から2000年初頭にかけて、食品包装業界で問題が提起された。これは、カチオン硬化剤に用いられているヨードニウム及びスルフォニウム塩系光開始剤が光分解した後にベンゼンを生成することから、このベンゼンが食品にマイグレートする可能性の心配であった。ドイツの酪農協会らはヨーグルトなどの食品パッケージのマイグレーションを精査し、マイグレーションの心配

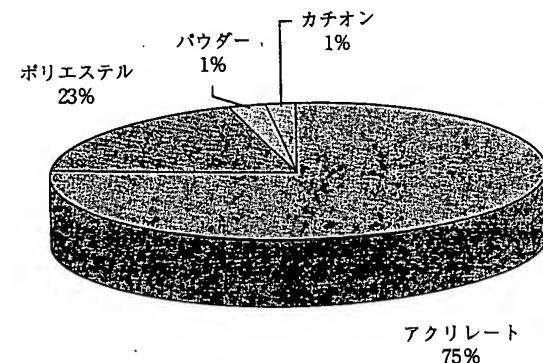


図2 2000年 ヨーロッパにおけるUV樹脂の出荷割合

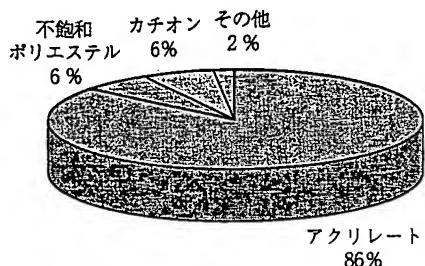


図3 2000年 北米地域におけるUV樹脂の出荷割合

はないことを確認した⁹。しかしイメージが先行し、多数のカチオン硬化型インキが市場から取り除かれるという奇妙な現象が起きた。現在、ヨーロッパでは光分解後にベンゼンを放出しない光開始剤の開発を強化し、巻き返しを計っている。

このような状況から、2000年のヨーロッパにおける、カチオン系UV硬化剤がラジエーション硬化剤全体に占める出荷割合は、1.2%にとどまった⁹。

北米地域におけるカチオン系UV硬化材料は、金属基材上への密着性を要求される用途を中心に成長し、ラジエーション硬化剤全体のなかで占める出荷割合は、6%程度と推定されている。

日本においては、統計的数字は示されていないが、ラジエーション硬化剤マーケットの成長は新規高付加価値製品の製造に用いられることが原動力となっている。そして、カチオン硬化材料は高付加価値製品を生み出す重要な位置を占めている。

4 カチオン系UV硬化のアプリケーション

市場で実際に使用されているカチオンUV硬化材料のアプリケーションを全て網羅することは難しい。代表的な例を塗工基材別に分けて、以下の通り整理した。

4.1 金属基材

一例として、2ピース缶のワニスコートに使用されている。カチオンUV硬化材料は、熱によるポスト硬化でさらに大きなコンバージョンが得られ、塗膜物性が向上するだけでなく、臭気、皮膚刺激性が少ないので、生産プロセス上、そして使用上適している。

また、缶底のリムコーティングは、缶の生産プロセスに

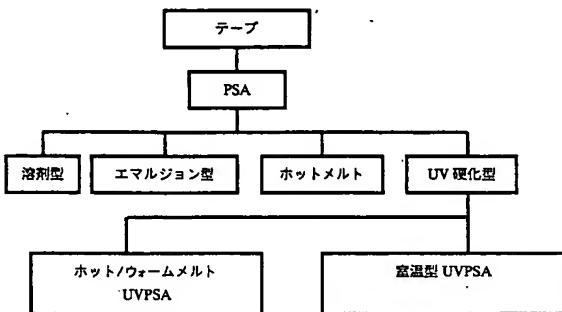


図4 PSAテープ製造方式

おいて、耐磨耗性と密着性を要求され、量的には少ないが、カチオン硬化材料は適している。

4.2 プラスチック基材

(1) UV感圧接着テープ

感圧接着(PSA)テープには、従来から溶剤型、エマルジョン型、ホットメルト型の、これら三種の製造方法が広く用いられている¹⁰。

UV PSAは、コーティングを容易にするため加熱を必要とするホットメルトまたはウォームメルト型UV PSAと、液状で室温にてコーティング可能な粘度をもつ室温型UV PSAの二種がある。

テープ製造ラインからのVOC(揮発性有機化合物)、HAPS(危険大気汚染物質)等の除去、エネルギーコストの削減、生産性の向上等、UV PSAは大きな特徴を有している。また、耐熱性をもつことで、応用分野の拡大の可能性も秘めている。

カチオン系UV硬化システムをベースに用いたウォームメルト型UV PSAシステムは、クレイトンポリマー社から発売されている。カチオン系UV硬化システムは、UV PSA用途に要求される高分子量皮膜に対しては、硬化プロセス上の管理が容易とされている。

(2) 剥離用シリコンコーティング

剥離用シリコンコーティングは、粘着剤層と対に使用する場合と、シリコンコーティングを塗工した基材を単独で使用する場合の2種の用途がある。基材は、紙及びプラスチックフィルムの両方があるが、UV硬化システムを用いる場合は、実際上、高付加価値化、高機能化の観点から、プラスチックフィルム基材上への用途が多い。

カチオン系UV硬化型剥離用シリコンコーティングは、

GE 及びローディア社から市販されている。

カチオン系硬化剤は、主にフィルムパッケージやラベル製造に使用されている。これらの用途では、スキルレス、環境無負荷、多品種少量／高速生産、薄膜コーティングが、コストに対して大きな影響を及ぼす。またこのシステムは、特に窒素等によるイナート化が必要ないこと、高照度UV ランプと組み合わせることで実現した高速生産、そして作業の短準備時間等が、この用途の成長に大いに貢献している。

(3) DVD 接着

既に良く知られているアプリケーションであるので、説明は省略する。DVD-RAM のように、ディスク記録層が UV 光を透過しないディスクの場合、貼り合わせにはカチオン系 UV 硬化材料の遅効性硬化特性を利用し、貼り合わせ前に UV 光を接着層に照射し、貼り合わせた後にポスト硬化で完全な硬化を行っている。

(4) 3D モデリング（光造形）

この用途も既に良く知られているアプリケーションであるので、説明は省略する。UV カチオン硬化材料の硬化時の低収縮性が、この用途には大きく貢献している。

5まとめ

21世紀の幕開けは、日本の経済そして我々の仕事の環境の大きな変化で始まった。そして、過去の経験の延長線上では全く立ち行かないことは、誰しもが頭の中では理解している。

我々は、生産者であると同時に消費者であるので、生産量と生産力が落ちれば可処分所得は減じ、消費量も減じてしまう。

生産の空洞化を阻止し、可処分所得を上昇させることは容易なことではないが、少なくとも努力をしなければ好転はしない。

カチオン硬化材料を含めたラジエーション硬化技術は、原材料、フォーミュレーション、UV 硬化装置、そして反応プロセスの解明等について目覚しい進歩を遂げている。昨日までは要求特性を満たす材料が無いと言っていたものが、今日では可能となっている例もある。

現在の日本の経済状況下では、ネガティブな点を挙げても悲観論だけが蔓延して解決には繋がらない。ポジティブな面を探すこと、打開の道が開けると考える。カチオン

UV 硬化システムに関しても同様で、現在の低利用率や欠点などを議論するのではなく、技術進歩、本質的特徴をポジティブに捉えることから、さらなる有効な利用、そして産業界への貢献に繋がると考える。

参考文献

- 1) S. Davidson, Exploring the Science, Technology and Application of UV and EB.
- 2) A. Carroy, UV 又は EB によるカチオン重合, 1996年フージョン UV セミナー
- 3) OXT Technical Report, 東亜合成㈱
- 4) K. Lawson, Status of UV/EB Curable Material in N. America—2000
- 5) H. Xiaoyin, et al., Overview of RadTech in China, at RadTech Asia 2001
- 6) Coating COMET December 2001, Page 26.
- 7) RadTech Europe 2001
- 8) RadTech Europe Regulatory Alert, January 2000 Issue
- 9) B. Baimer, UV market the latest trends, European Coating Journal, December 2001.
- 10) R. Malik, Advances in Radiation-Curable PSAs, July/August 2001 RadTech Report.

役立つ情報

学会・研究会

セミナー・ワークショップ

会員登録

新規カチオン系光重合開始剤

New Cationic Photoinitiator

古濱 亮 チバ・スペシャルティ・ケミカルズ㈱ コーティング機能材セグメント BL イメージング&インキ

〒105-6134 港区浜松町 2-4-1, Tel 03-5403-8129, Fax 03-5403-8172, E-mail: akira.furuham@cibasc.com

1 はじめに

UV 硬化技術が比較的景気の影響に左右されずに、今日まで確実に成長を続けている要因の一つは、この技術の“環境にやさしい”特性の所以であろう。

その UV 硬化技術の中の重要な構成要素として、光重合開始剤があげられる。しかし、一口に光重合開始剤といっ

ても、まずは、その発生する活性種によってラジカル系の光重合開始剤と、本稿の主題である、カチオン系の光重合開始剤に分類される。またカチオン系は発生する酸の種類によって、ブレンステッド酸発生型とルイス酸発生型に分けられる。

2 カチオン系の特徴

カチオン硬化系の特徴としては、下表にあるように、酸素による重合阻害を受けにくい、硬化収縮がない、またエポキシを使用するため被塗膜物への密着性がよいことなどがあげられる。市場規模という点からみれば、ラジカル系に比べるとまだまだ小さいといわざるを得ないが、それだけにこれから可能性を秘めているといえる。

カチオン重合の場合、非グリシジルエポキシ基（脂肪族等）は一般にグリシジルエーテルよりも反応が早い。またヒダントイン誘導体、トリグリシジルイソシアネートやグリシジル化アミンといった窒素含有エポキシについてはカチオン重合では、満足な結果が得られていないとの報告がある²⁾。それからカチオン重合は、アミンのような強求核性物質の存在により重合が阻害されることも知られている。

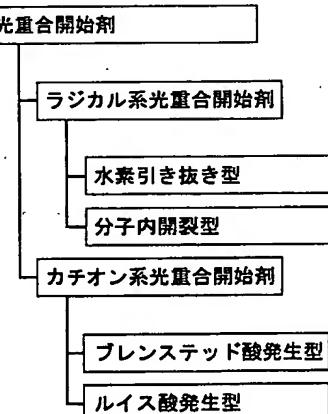


図1 光重合開始剤の分類

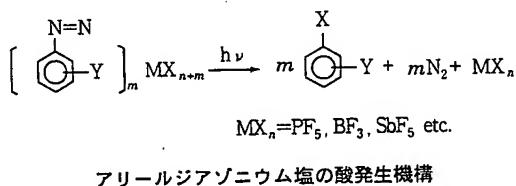
表1 ラジカル重合とカチオン重合の比較³⁾

重合系	ラジカル重合	カチオン重合
活性種	ラジカル	酸
硬化速度	速い	温度依存
酸素による重合阻害	受ける	受けない
後硬化	無い	有る
硬化収縮	有る	無い
密着性	普通	良好

3 ルイス酸発生タイプ

3.1 アリールジアゾニウム塩

エポキシドの有効な光重合開始剤として初期に登場したものは芳香族ジアゾニウム塩の低求核性アニオン型であった。下記のように、露光によりこれらの塩は対応するルイス酸を発生し重合を開始する。これらアリールジアゾニウム塩開始剤は、変色も少なくクリアコーティングに適するが、光分解の際に窒素を生じるため膜中に気泡やピンホールができる、熱安定性が低く、湿度に敏感である⁵。そのため膜厚も薄いものに限定されている⁶。



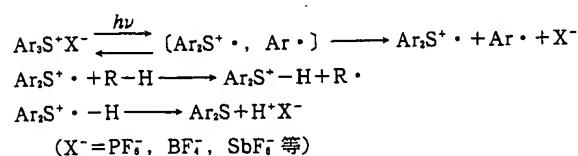
4 ブレンステッド酸発生タイプ (オニウム塩及び関連化合物)

低求核性アニオンを持ったジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩および関連化合物はエポキシ硬化の有効な光重合開始剤として知られている。

4.1 スルホニウム塩タイプ

下記にトリフェニルスルホニウム塩の光分解によるブレンステッド酸の生成機構を示す。

スルホニウム塩の光分解によって生じた強力なブレンステッド酸 HX はオキシラン基をプロトン化し、開環重合を開始させる。一般にアニオン BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- のスルホニウム塩のみが利用可能であり、重合速度はこの順に上がっていく。現状商品化されているのは PF_6^- , SbF_6^-



トリフェニルスルホニウム塩の酸発生機構

を持つものだけである(スルホニウム塩-構造式1)。スルホニウム塩系の光重合開始剤は、主に密着性やたわみ性の要求される用途(ポリエチレン製のチューブのコーティングや缶コーティング)に応用されている⁷。また近年は、増感剤との組み合わせで顔料を含んだ系にも応用されており、現在リンをカウンターイオンに持つタイプ(TS-1)が、カチオン系のスタンダードになっている。しかし、アンチモンのタイプはアンチモンが重金属ということで、用途は限定されている。

4.2 ヨードニウム塩タイプ

最近、上記のスルホニウム塩タイプの光重合開始剤から、ベンゼンが発生することが問題となってきた。特にヨーロッパの食品包装用に使用されていたUVフレキソインキでは、この光重合開始剤を使用できないという問題となっている。

そこで代替として注目されたのが、2つのヨードニウム塩である。1つが、ペンタフルオロフェニルボレートをカウンターイオンにしたヨードニウム塩DI-1(構造式2)であり、もう1つが、本稿の主題である新規カチオン系光重合開始剤DI-2(構造式3)である。

DI-1, DI-2ともベンゼンを発生しない。DI-1について

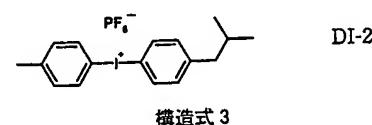
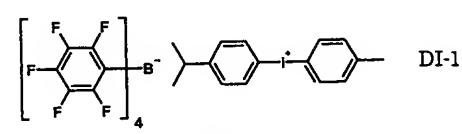
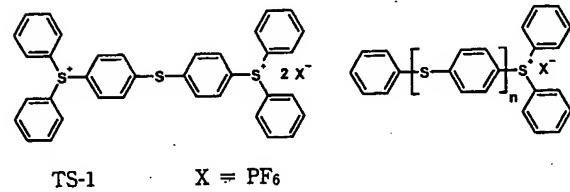


表2 新規カチオン系光重合開始剤DI-2とDI-1の白色塗料中の比較

光重合開始剤	添加濃度(%)	硬化速度(m/min)	グロス(60°)		黄変指数	
			照射後	ポストベーク後	照射後	ポストベーク後
DI-2	1.5	10	96	94	-3.6	-4.6
DI-1	1.5	7.5	98	94	-4.0	+6.6
DI-1	4.1	10	98	88	-3.7	+8.7

ては価格的な問題があるといわれているが⁷⁾、この2つのヨードニウム塩を40%の二酸化チタンの入ったグリシルエーテル系の白色塗料(処方1)において比較を行った。高圧水銀ランプで硬化し、製缶用の塗料を意識しているため硬化後200°C、2分間のポストベークを行った。すべての処方には、0.5%のイソプロピルチオキサントン(ITX)を添加している。

この処方においてDI-2と比較すると、DI-1は、硬化性、黄変性の両面において劣っている。DI-1の黄変に関しては、カウンターアイオンを6フッ化リンに変えたものが、ポストベーク後に黄変を示さないことから考えると、カウンターアイオンが悪影響を与えていていると考えられる⁸⁾。

5 増感剤の影響/白色塗料

新規カチオン系光重合開始剤DI-2は、増感剤を併用しない限りそのパフォーマンスを発揮できない。特に白色塗料中では、図2のように、この光重合開始剤自身の吸収が完全に二酸化チタンの吸収にカバーされてしまう。

そこで、DI-2と現在この用途に、主に使用されているTS-1を50%の白色塗料(処方2)において、増感剤を変えて試験した。増感剤にはITXとクロロプロロボキシチオキサントン(CPTX)を使用した。

この試験から3つのことがわかる。

-TS-1はDI-2と比較してチオキサントンによる増感効果が低い。これはチオキサントンによる増感が、三重項のエネルギー増感ではなく電子移動による増感であり、両者の還元電位を比較することにより説明することができる⁹⁾。

-従来カチオン硬化では達成することが困難と思われていた、100m/minを越える硬化速度をDI-2とCPTXとの組み合わせで可能になった。

-白色塗料に対する光源としては、Gaを封入したタイプが、優れている。

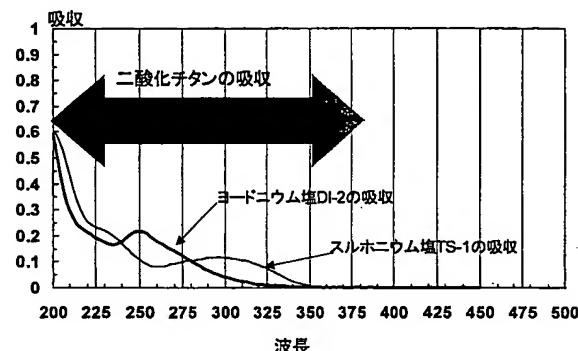


図2 DI-2, TS-1の吸収

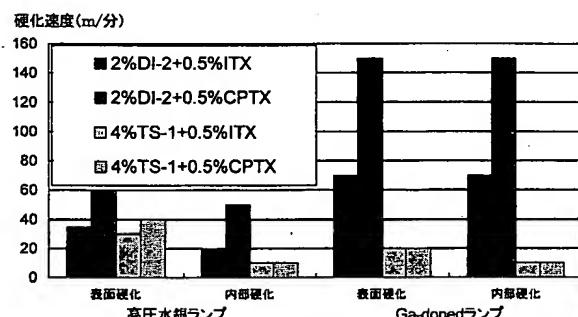


図3 増感効果

ここでは、チオキサントンでの評価に言及したが、チオキサントン以外にもアントラゼンも有力な増感剤として知られている。

6 新規カチオン系光重合開始剤DI-2の特徴

この稿で紹介した、新しいヨードニウム塩タイプの光重合開始剤DI-2の特徴をまとめると以下のようになる。

- 硬化時にベンゼンを発生させない。
- 重金属を含まない。
- 増感剤(チオキサントン、アントラゼン)により効果

的に増感される。

- ポストペーク時に黄変しない。
- ジフェニルスルフィドを発生しないため、低臭気である。

7 おわりに

その応用分野に最適の光重合開始剤を選択することは、硬化性、硬化被膜の物性、経済性等から欠かすことのできないものである。以前は、一つの光重合開始剤が、木工塗料から、インキ、レジストまで使われるといったこともあったが、現在では、すべての応用分野で最良の性能を発揮できるものはないといえる。そういう意味で、カチオン系の市場規模がラジカル系と比べて小さいことの理由の一つに、原材料の選択の幅が小さいことがあげられる。この稿で紹介した新規のカチオン光重合開始剤が、カチオン系市場の拡大に寄与できれば幸いである。

この稿で紹介したDI-2は、プロピレンカーボネートの75%溶液として、弊社よりCGI 552の名前でテストマーケティング中である。

処方1

ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル (36.0)
トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル (14.4)
アルキル ($C_{10} \sim C_{14}$) グリシジルエーテル (9.6)
ルチル型二酸ルチタン (40)

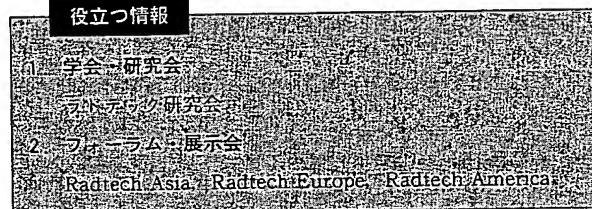
処方2

3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート (38.6)
3-エチル-3-ヒドロキシメチル-オキセタン (10.8)
添加剤 (0.6)
ルチル型二酸ルチタン (50)

参考文献

- 1) 古濱 亮, '99 UV/EB 硬化材料, シーエムシー, p40 (1999)
- 2) F. Lohse et al. J. Polym. Sci., Polym. Letter Edn., 23, 227 (1985)
- 3) 古濱 亮, 最新UV硬化技術講演会資料, p21 (1991)
- 4) F. Lohse et al. Advances in Polym. Sci., p62-81 (1986)
- 5) K. Meier et al., Radcure Europe Proceedings (1985)
- 6) 古濱 亮, エポキシ樹脂の改質講演会, 産業技術研究会 (1990)
- 7) A. Carroy et al. RadTech North America Conference Proceedings (2000)
- 8) J.-L. Birbaum et al., RadTech Europe Proceedings (2001)
- 9) J. V. Crivello et al., J. Pol. Sci. A, Pol. Chem. Vol. 37, 1999 (1992)

役立つ情報



光カチオン硬化型材料の現状と今後の展開

佐々木 裕 東亞合成㈱ 名古屋研究機構

〒455-0027 愛知県名古屋市港区船見町1-1, Tel 052-611-9923, Fax 052-612-5891, E-mail: hiroshi_sasaki@mail.toagosei.co.jp

光カチオン硬化型材料は、硬化収縮の低減による密着性の向上や薄膜硬化可能（酸素阻害フリー）等の多様な特性を有しており、光ラジカル硬化型材料を補完して光硬化型材料の市場を一層拡大できる新規材料としての期待を持たれてきている。しかしながら、現段階では期待通りには開発が進行していないというのが多くの関係者の実感である。この期待との乖離は何故生じているのであろうか。

本稿では、光カチオン硬化型材料が置かれている現状と今後にどのような展開の可能性を有しているのか、私見を交えて考えてみたい。

1 現 状

光硬化型材料は、重合性モノマー（オリゴマーも含む）と光重合開始剤からなる基本組成に、必要に応じて種々の添加剤を配合したものである。カチオン硬化型材料の場合、一般に、エポキシ化合物等のカチオン重合性官能基を有するモノマー、および、光照射による分解でプロトンを発生できる芳香族系オニウム塩が用いられている。それぞれの開発状況について、諸特性、安全性、および、価格等の観点から概観した。

1.1 光カチオン開始剤

光カチオン硬化型材料では芳香族系オニウム塩が開始剤として検討されており、工業的にはスルフォニウム塩系およびヨードニウム塩系のものが入手可能である。

(1) 諸特性

光カチオン開始剤に関する諸特性としては、吸収波長、相溶性、熱安定性が挙げられる。また、硬化型材料として配合した場合の反応性（硬化性）も重要な特性である。それぞれについて以下に示した。

①吸収波長

光カチオン開始剤は光分解により重合開始種であるプロトンを発生するため、その吸収波長は重要な特性である。一般にヨードニウム塩は230-260nmの短波長の吸収のみであり、スルフォニウム塩は分子設計により300nm程度まで長波長領域に吸収を伸ばすことができる。双方ともに量子効率はかなり高いものであるが、高圧水銀灯で硬化を行う場合、見かけ上の分解速度は長波長領域の光を有効利用できるスルフォニウム塩のほうが速くなっている。また、芳香族系のモノマーを使用する場合には、モノマーにより短波長の紫外線がブロックされるためヨードニウム塩は硬化速度が低下してしまう。

②相溶性

一般にスルフォニウム塩は極性の低い材料との相溶性に劣る場合が多い。相溶性の向上には長鎖アルキル基の導入が有効であるが、工業的にはアルキル置換ヨードニウム塩のみが入手可能である。従って、エポキシリコーンのような極性の低いモノマーとの配合においては、ヨードニウム塩を選択せざるを得ない。また、カウンターアニオンの選択も相溶性の向上には有効であり、極性が低いテトラキスベンタフルオロフェニルボレートは比較的短いアルキル鎖の導入で良好な相溶性を示している¹⁾。

③熱安定性

ヨードニウム塩は一般にスルフォニウム塩よりも熱安定性が劣ることが知られている。従って、既存のオニウム塩系開始剤においては、熱安定性と相溶性の両立が困難な場合がある。この熱分解反応はラジカル重合禁止剤の添加により改良できるとの報告もある²⁾。また、著者らもフォスフィンオキサイド誘導体が熱分解開始温度の向上に有効であり、適正な添加量であれば光硬化阻害はそれほど顕著ではないことを見出している³⁾。

④反応性

光カチオン開始剤の反応性、すなわち、光分解によるプロトンの発生速度は、オニウム塩の分子構造に依存した光分解効率により決定される。一方、カチオン重合の重合速度は重合活性末端（オキソニウムカチオンあるいはカルボカチオン等のカチオン種）の近傍に存在するカウンターアニオンの影響を強く受け、求核性の低いカウンターアニオンを用いた場合に向上する事が知られている。従って、光カチオン硬化型材料とした場合の硬化性は、光カチオン開始剤であるオニウム塩のカチオンユニットが決定するプロトン発生（光分解）効率と、アニオヌユニットが寄与するカチオン重合性の双方を考慮する必要がある。一般にアニオヌの求核性は、中心金属の負電荷が立体的に広い範囲に非局在化することにより低下する。例えば、バルキニスの大きいヘキサフルオロアンチモネートアニオヌは重合性が高く、比較的体積の小さいヘキサフルオロフェニル基を導入したテトラキスベンタフルオロフェニルボレートが高い重合性を有することが報告されている¹⁰。

また、この反応性に付随する問題点として、光カチオン材料の光硬化後の加熱における着色問題が挙げられる。この着色機構の詳細は不明だが、定性的には、重合性の高いカウンターアニオヌの場合着色が生じやすいことが知られている。

（2）安全性

芳香族系オニウム塩の光分解過程において、少量ではあるが芳香族化合物が残渣として発生する。近年、ヨーロッパにおいて開始剤分解物由来とされるベンゼンの残存が問題となった。これは、芳香核上にアルキル置換基を導入することにより、改善することが可能である。詳細は本誌別項を参考されたい。

また、カウンターアニオヌの選択も重要である。重合性の高いアンチモネートは毒劇物に指定されているため、用途によってはこれを嫌う場合がある。例えば、口に触れる可能性のある用途（缶コーティング等の食品関連用途）においてはリン系を選択している。一方、生産性向上によりトータルコストの圧縮を目指している剥離コーティング等においては硬化性を重視してアンチモネート系を使用しているようである。なお、前述のボレート系は、リン系と同程度の安全性を有している。

（3）価格

芳香核に置換基を有しないスルフォニウム塩は比較的合成が容易であるため低価格化が進んでいるが、一般にカチオン重合開始剤はラジカル重合開始剤と比較して現状では高価である。この原因としては、合成の煩雑さも挙げられるが、現状における使用量の少なさがその主たるものではないかと推察できる。また、前述のボレート系アニオヌは高い反応性と安全性を両立した優れた特性を有しているが、現時点では非常に高価格なようである。

（4）開始効率の向上

オニウム塩は比較的高価なので使用量の低減が必須であり、見かけ上の分解効率の向上が望まれている。その手法としては、安価なラジカル系開始剤を併用したレドックス反応が有効なことが報告されている。また、チオキサントンやアンスラセン誘導体の併用による長波長増感も有用であるが、重合性モノマーとの相溶性が劣る場合がある。アンスラセンに適正な置換基を導入することにより、溶解性および安全性が向上するようであり、置換アンスラセンの工業的な開発も川崎化成等で検討されているようである。また、材料設計の観点からは逸脱するが、紫外線ランプの発光スペクトルをオニウム塩の吸光特性に最適化することにより、硬化速度の大幅な改善ができることも報告されている。

1.2 カチオン重合性モノマー

光硬化型材料としての展開をさらに加速するためには、カチオン重合性モノマーにおいても、高い安全性および反応性を有する多様な材料の適正な価格での供給が必要であるが、現状では、二官能の脂環式エポキシ化合物や芳香族系グリシンジルエーテルが検討されているにとどまり、多様な用途への展開は困難な状況である。

ここでは、光カチオン重合の一般的な特性および安全性について考えた後に、最近の検討状況を概観してみた。

（1）一般的な特性

ラジカル重合との比較によりカチオン重合の特性を考えると、重合時に酸素阻害のないことが第一に挙げられる。ラジカル重合型のアクリル系モノマーを空気中で硬化を行う場合、酸素の影響を低減するためには重合初期にマイクロゲルを形成できる多官能モノマーの使用が必須となり、その硬化物は必然的に硬いものとならざるを得ない。しかし、カチオン重合においてはこのような制約は受けないた

め、単官能モノマーを主成分とする配合系でも空気中で薄膜硬化が行え、直鎖状のポリマーユニットを有する硬化物を形成することができる。このような硬化物は、直鎖ポリマーの分子設計により柔軟な硬化物から硬いものまで多様な設計が可能と考えられる。また、低分子量の単官能モノマーを用いた場合、硬化前の液状組成物の粘度を低下できるというメリットもある。アクリル系材料ではウレタンアクリレートを用いることにより、局的にアクリル基濃度を増加し空気中での重合性を向上させながらソフトセグメントの最適化により柔軟な硬化物を設計することも可能であるが、一般に配合物の粘度は非常に高いものとなってしまい塗工上の問題が生じる場合が多い。

硬化速度にもっとも大きな影響を与える重合速度を比較した場合、エポキシ化合物の重合はアクリル系モノマーのラジカル重合よりも遅く、ビニルエーテル類はアクリルと同程度に速いことが知られている。四員環状エーテルであるオキセタン類は単独での重合では開始反応が遅いが成長反応速度は速く、高分子量重合物を与えることが見出された⁴。また、エポキシ類との混合により開始速度も改善できることが報告されている⁵。

カチオン重合の特性と考えられている硬化収縮の低減による密着性の向上という特性もエポキシやオキセタン類のような開環重合性官能基の特徴であることも忘れてはいけない。付加重合タイプであるビニルエーテルモノマーの場合、カチオン重合であっても官能基当量あたりの硬化収縮率はアクリル系の材料と同程度になってしまう。従って、ビニルエーテルを大量に配合することにより密着性は低下する場合が多い。

カチオン重合においては重合活性種についても考慮する必要がある。エポキシやオキセタン等の環状エーテルの開環重合における主たる活性種はオキソニウムカチオンであるが、ビニルエーテルのそれはカルボカチオンである。一般に、カルボカチオンは環状エーテルを攻撃して開環重合へと転換するが、オキソニウムカチオンは二重結合と反応しないとされている。従って、エポキシ化合物をビニルエーテルと配合した場合、生成ポリマーはそれぞれの単独重合物とブロックポリマーの混合物となる。

カチオン重合の副反応としては連鎖移動が重要である。カチオン重合の系中に水酸基が存在すると、重合活性末端を攻撃しプロトンを再生する。重合系全体で見た場合、連鎖移動で重合速度は低下しないが生成ポリマーの分子量が

低下する。環状エーテルの開環重合において、アルコール性水酸基は連鎖移動によりポリマー末端にエーテル結合で導入される。従って、一分子中に二個以上の水酸基を有するポリオールの添加が架橋点となるような材料設計も可能である。連鎖移動剤が水の場合は水酸基がポリマー末端に生成する。生成量が少い場合は更なる連鎖移動によりポリマー中に導入されるが、一般には硬化物中に水酸基として残存することが硬化物の赤外吸収測定により確認されている。一方、ビニルエーテルの重合では、アルコールからはアセタール、水からはヘミアセタールが生成し、これらが加水分解されるとアルデヒドとなり、悪臭の原因となってしまう。従って、カチオン重合においては組成物中に存在する水分量に注意する必要がある。さらに、ビニルエーテルの重合においては、活性末端の隣のプロトンが脱離することによっても連鎖移動が発生する。この連鎖移動の結果、室温以上の重合では着色が生じる場合が多い。

以上示したような種々のカチオン重合の一般的な特性を考慮した材料設計が必要である。

(2) 安全性

安全性に着目した場合、エポキシ系モノマーにおいてはオキシランユニットに起因した変異原性や染色体異常が発現するため、その抑制が必須である。このような重合性基に由来する安全上の問題は、ビニルエーテルやオキセタンではかなり軽減されるようであり、低分子量のモノマーでも変異原性を示さないことが明らかになっている。

エポキシ系モノマーにおいては、安全性向上するためには高分子量化した材料設計が必要である。このような材料としては、ポリブタジエンやポリイソブレン分子中の二重結合を酸化したオリゴマーが提案されている。

(3) 最近のトピックス

①エポキシ系モノマー

エポキシ系材料としては、前述の二重結合を酸化したオリゴマーが興味深い。アニオン重合により原料となるブロックポリマーを合成した場合、図1に示したようにポリスチレンブロックやポリオレフィンブロック等の非反応性ブロックを導入できるため、多様な材料の設計へと応用できる可能性を秘めているものと考えられる。しかしながら、その分子量の高さから配合物の粘度が高いものとなってしまう場合が多い。このような原料を使いこなすためには、適切な希釈剤の選択が重要になる。

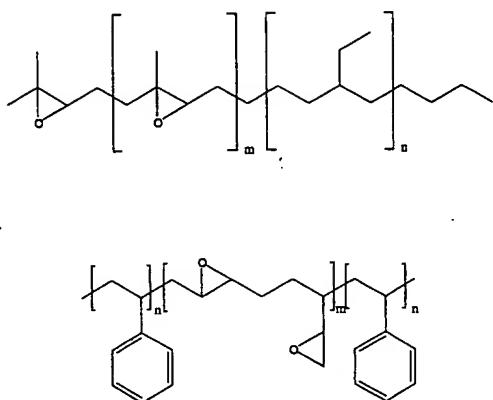


図1 エポキシ基を有する反応性ポリマー

②ビニルエーテル系モノマー

工業的にはとりわけ特筆すべき報告は見られていないようである。興味深い検討としては、シリコーンエポキシと低分子量モノマーを配合することにより開始剤および増感剤の相溶性の向上、剥離特性の調整等が可能になるとの報告が挙げられる⁹。

③オキセタン系モノマー

オキセタン系モノマーは以下に示したような多様な特性を有していることが明らかになっている¹⁰。

- 1) エポキシ化合物との混合により迅速な硬化（高い硬化性）。
- 2) 生成ポリマーの分子量が比較的大きい（高い重合性）。
- 3) アルカリ条件下ではオキセタン環が安定であるため、合成ルートの設計の幅が広い。
- 4) エポキシ化合物と同程度の硬化収縮。
- 5) 低分子量のオキセタンモノマーであっても、AMES陰性。

2) および5)の特性から、低分子量すなわち低粘度で相溶性に優れたモノマーを安全に使用できる可能性が考えられる。このようなモノマー類は、1), 4)の特性も有しているため希釈剤として非常に有用である。また、クロルメチル基を有するオキセタンクロライドを出発原料とすることで、3)の特性を生かして多価フェノールのオキセタン誘導体を合成することも容易であり、既存のエポキシ系モノマーが多用されている電気、電子材料分野への応用も考えられる。これらのオキセタン系モノマーの特性を踏まえ、弊社ではその工業化に向けた検討を進めている。表1

に示したモノマーがサンプルとして弊社より供給可能である。以下にそれぞれの特性を略記した。

OXT-101 (OXA) は希釈剤として有用であり、缶用塗料等で実用化されている。2-エチルヘキシル側鎖を有するOXT-212 (EHOX) は非常に低粘度で表面張力も低く、各種のモノマーやオリゴマー、とりわけ、脂肪族系化合物との相溶性に優れている。フェニル基を導入したOXT-211 (POX) は、硬化物のガラス転移温度は0°C近辺であり芳香環を有しているため、可とう性を有効に付与することが可能であり、低粘度で良好な硬化性を維持しながら伸びおよび強度を有する柔軟な硬化物を与えることができる。OXT-221 (DOX) は、非常に低粘度で希釈性能も高く相溶性にも優れ、また、キシリレン残基を有するOXT-121 (XDO) は、粘度もそれほど高くなく、相溶性も良好であり、芳香族由来の可とう性も有している。これらの二官能オキセタンモノマーをエポキシモノマーと配合することにより、紫外線照射直後の内部硬化性を大きく改良できることを報告している。なお、OXT-101, 212, 221, 121の4種類について化審法を取得済みであり、また、OXT-211に關しても量的な市場ニーズが現段階では不明確なため化審法は取得していないが、その確認が取れ次第に取得予定である。

我々は、上記の開発モノマーの特徴を明らかにするためカチオン硬化型材料としての応用の検討も行っている。以下に最近の検討におけるトピックスを示した。

(a) 光硬化型粘着剤¹¹

光硬化型粘着剤は、ホットメルト型、光ラジカルあるいはカチオン硬化型等の多様な無溶剤型粘着剤が提案されているが、安全性、硬化性、塗工性、および、粘着特性等の要求特性を全て満足するものは未だ報告されていない。前述のように、カチオン重合においては単官能モノマーを利用することでソフトな材料設計が可能であるため、粘着剤の設計に適している。また、アルキルオキセタンは相溶性に優れているため、配合の自由度が増し、低粘度な組成物を設計できる。OXT-212を主成分として、脂肪族エポキシドと水酸基を有するテレケリックポリマー (EKP-207: クレイトンポリマー) および水添石油樹脂 (タッキファイナー) と配合することにより、低粘度で光による速硬化が可能な組成物が設計でき、光照射により良好な粘着特性をおよび耐熱性に優れた粘着剤シートとなった (表2)。

表1 オキセタンモノマー

路号	OVA	XDO	DOX	EHOX	POX
製品名	OXT-101	OXT-121	OXT-221	OXT-212	OXT-211
化学式					
純度(%)	98%以上	有効成分98%以上	98%以上	98%以上	98%以上
分子量	116,2	—	214,3	228,4	192,3
外観等	無色透明液体	淡黄色液体又は固体	無色透明液体	無色透明液体	無色透明液体
比重	1.024(20°C)	1.07(25°C)	0.999(25°C)	0.892(25°C)	1.046(25°C)
粘度(mPa·s)	22.4(mPa·s)(25°C)	150±30(mPa·s)(25°C)	12.8(mPa·s)(25°C)	5.0(mPa·s)(25°C)	13.8(mPa·s)(25°C)
引火点(°C)	112°C(リーフラット開放式)	220°C(リーフラット開放式)	144°C(リーフラット開放式)	130°C(クリープラング開放式)	145°C(リーフラット開放式)
皮脂刺激 PII	0.2	2.6	1.0	測定中	1.9
変化物比重(外標準)	1.108	1.104	1.056	0.922	1.098
吸収率	7.6%	3.3%	5.5%	3.8%	4.7%
Ames試験	陰性	陰性	陰性	陰性	陰性
化害性	1.108	1.104	1.056	0.922	1.098
届出済み	届出済み	届出済み	届出済み	届出済み	届出済み
安衛法	8-(4)-154	8-(4)-1242(主成分)	8-(4)-1281	8-(4)-1282	8-(4)-1285
TOSCA登録	登録	登録	未登録	未登録	未登録
EINECS No.	221-254-0	未登録	未登録	未登録	未登録
危険物分類	第4類第3石油類水溶性液体	第4類第4石油類	第4類第3石油類	第4類第3石油類	第4類第3石油類

表2 UV カチオン硬化型粘着剤

OXT-212	80	78	76	74	
EKP-207	20	20	20	20	
UVR-6110		2	4	6	
2074	1	1	1	1	
P-90	110	110	110	110	
Viscosity ¹⁾ (cps)	2050	2250	2480	2630	
180°Peel ²⁾ (g/inch)	SUS PE	1190 510	1020 464	854 327	651 102
SAFT ³⁾ (°C)	109	202	>205	>205	
Probe Tack ⁴⁾ (gf)	510	467	510	570	

1) Measured at 25°C

2) 25mm coating was cured with 120W/cm high pressure Hg lamp at 10m/min. conveyor speed and measured according to JIS Z-0237

3) SAFT=Shear Adhesion Failure Temp.

500g of load and 0.4°C/min. of temp. increase

4) Measured according to ASTM D-2979

(b) 光硬化型剥離剤⁵⁾

現時点ではカチオン硬化型材料の用途の大半を占めるものとして、シリコーン主鎖にビニルサイクロヘキセンオキサイドを導入したシリコーンエポキシ材料を用いた光硬化型剥離剤が挙げられる。OXT-212はシリコーン系材料との相溶性にも優れ組成物を低粘度化することが可能であり、二官能であるOXT-221と組み合わせると架橋密度の増加による剥離強度の調整も期待できる。これらのモノマーを使用してシリコーン系材料とのハイブリッド系の設計を行った。表3に示したように薄膜塗布に適した低粘度な組成物が得られ、軽剥離性を維持しながらブロッキング性がなく十分な膜強度および密着性を示すことが明らかになった。

(c) 高密着性コーティング剤⁶⁾

フェニル基を有するOXT-211は安価に市販されている芳香族系グリシジルエーテルとの相溶性に優れ硬化性を維持しながら低粘度化が可能である。この配合系において単官能であるPOXの添加量を増加し直鎖ポリマーの比率を高めた場合、PET、PMMA、ポリカ等のプラスチック基材への密着性に優れた硬化物を与える(表4)。また、薄いPETフィルムに塗布、硬化した場合には、図

2 に示したようにほとんどカールすることなく硬化できた。この良好な密着性は重合時に硬化収縮に伴う応力がスムーズに緩和され基材界面での残存応力が少ないためであると考えられる。

(d) ハードコーティング用材料^④

また、上述のようなソフトな材料への応用だけではなく、アクリル系材料と同様な架橋密度の高い系の検討も

表3 UV カチオン硬化型剥離剤

Ep-Silicone ¹⁾	100	-	70	50	20
OXT-212	-	75	30	30	50
Others ¹⁾	-	25	-	20	30
P.I. ¹⁾	1	1	1	1	1
Visc. (mPa·s)	300	10	120	60	15
UV Cure ²⁾	○	○	○	○	○
Peel (gf/5cm) ³⁾	7	11	4	3	4
Rubbing	○	△	○	○	○
Blocking	○	△	○	○	○
Zipping ⁴⁾	○	×	○	○	○

1) Ep-Silicone: Commercially available monomer,
Others: Monomers, P.I.: Iodonium Salt Photoinitiator

2) 120W/cm high pres. Hg, 10cm hight, 10m/min.

3) Measured according to JIS Z-0237

4) Zipping sound while peeling

表4 高密着性コーティング

R.N.	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
E-828	100	80	60	40	20
POX		20	40	60	80
UVI-6990	3	3	3	3	3
Viscosity at 25°C (cps)	10900	1580	347	104	43
S.C.R. (mpm) ¹⁾	5	10	10	10	5
Adhesion	Steel	good	good	good	good
	PC	poor	poor	fair	good
	PMMA	poor	poor	fair	good
	PET	poor	good	good	good
Pencil Hardness	Steel	2H	H	H	F
	PC	HB	HB	HB	HB
	PMMA	2H	H	F	HB
	PET	H	F	HB	3B
Shrinkage in volume (%)	2.09	2.85	3.53	3.87	4.14
Curl test ²⁾	yes	yes	no	no	no

1) S.C.R.: Surface Cure Rate, Coatings applied with a #3 bar cured with 120W/cm² high pressure Hg lamp (10cm high) at varied conveyor speed (mpm; meter per minute)

2) 25μm thick formulations were applied on 50μm PET

可能である。官能基由来の重合収縮が低減できるカチオニ重合性モノマーは、硬い材料における硬化収縮低減に有効と考えられる。我々は、液状の多官能オキセタンモノマーの設計法として、液状、低粘度化には基本構成単位がRSiO1.5で表されるシルセスキオキサン構造（スキーム1）が有効と考え、トリエトキシラン誘導体の縮合によりオキセタニル基およびシルセスキオキサン構造を有するオリゴマー（OX-SQ）、および、その縮合時に両末端にシラノールを有するジメチルシロキサンを添加しシリコーン鎖を導入したオリゴマー（OX-SI-SQ）を合成した（スキーム2）。これらのオリゴマーは脂環式エポキシドとの配合物により、光硬化物は均一で透明な硬化物となり、多官能オキセタンとしての良好な硬化性と無機ユニットに起因した高い膜硬度および耐熱性を示した（表5）。また、シリコーン鎖を有するOX-SI-SQは、少量の添加でも耐汚染性の塗膜を形成することが可能であった。しかしながら、これらの材料は合成が煩雑であり、原材料価格も高いため高価格にならざるを得ない。最近、安価な類似物としてアルキルシリケートオリゴマー中のアルコキシドユニットを置換することによりオキセタニル基を導入したシリケートオリゴマー（OX-SO：スキーム3）も類似の性能を有する可能性も見出

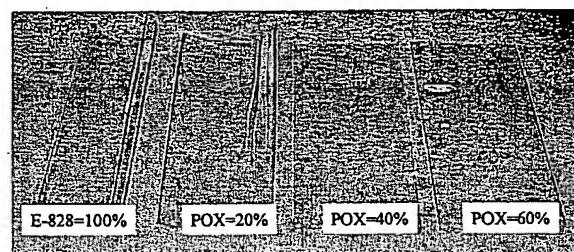
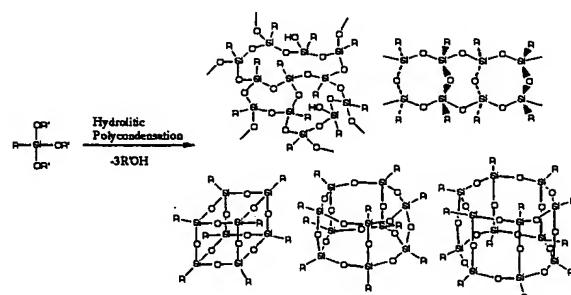
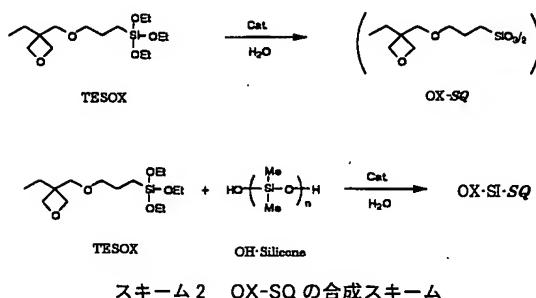


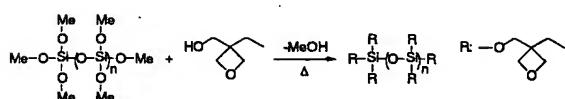
図2 カールテスト



スキーム1 シルセスキオキサン構造



スキーム 2 OX-SQ の合成スキーム



スキーム 3 OX-SC の合成スキーム

している。実用化に向けては、硬化物中に残存するアルコキシシリル結合の安定性（例えば、耐溶剤性等）の検証が今後必要である。

(4) 価格

光カチオノン硬化型材料以外の用途でも使用されている芳香族系グリシジルエーテル系のエポキシ系モノマーは、スケールメリットを利用してアクリル系モノマーと類似の価格帯で販売されているが、ビニルエーテルやオキセタン類は現状では高価格である。例えば、当社でサンプルを供試しているオキセタンモノマーに関しても、工業的に比較的安価に入手可能なオキセタンアルコールに関しては希釈剤としての検討が進行しているが、他の誘導体はパイロットプラントでの製造であるため、残念ながらかなりの高価格である。従って、単純にはアクリル系材料を置き換えるのは価格的には困難な状況である。

1.3 現状の総括

以上に示してきたように、光カチオノン硬化型材料の主原料である光カチオノン開始剤およびカチオノン重合性モノマーの双方ともに安全面および価格面での課題が残されていることが理解できる。私は、光カチオノン硬化型材料の開発におけるキーワードは、安全性およびコストパフォーマンスではないかと考えている。

安全面と諸特性との関連について見た場合、光カチオノン開始剤においては、ベンゼン問題については芳香核にアルキル置換基を導入することでの改善方法が提案されているが、置換ベンゼン、すなわち、トルエン、イソブロピルベ

表 5 ハードコーティング材料

OX-SQ	90				
OX-SI-SQ		90		10	
OX-SC			90		
UVR-6110 ³⁾	10	10	10	90	100
Photoinitiator ²⁾	1	1	1	1	1
S.C.R.(mm ³) ³⁾	10	10	5	10	5
Pencil	r.t.	4H	3H	4H	2H
Hardness ⁴⁾	150°C*1h	5H	4H	7H	5H
Polution-free	no	yes	no	yes	no

1) Union Carbide

2) Iodoum Salt

3) S.C.R.; Surface Cure Rate, Coatings applied to steel panel with a #3 bar and cured with 120W/cm² high pressure Hg at varied conveyor speed (mm³; meter per minute)

4) Measured according to JIS K-5400

5) maximum rubs with cotton ball impregnated with acetone until the coating starts to be destroyed

6) Writability by oily marker

ンゼンならば残存していいのかという疑問が残る。また、価格、法規制に関して最適なリン系のカウンターアニオンは重合性が低いという問題が残されている。カチオノン重合性モノマーにおいては、工業的に歴史が古く価格も適正化されているエポキシ系モノマーの重合性官能基自身の安全性がそれほど高くないことが大きな問題と考えられる。従って、安全性を確保するためには高分子量化した材料にならざるを得ない。ビニルエーテル系モノマーの安全性は良好であるが、開環重合性モノマーとの共重合性に劣るため、材料設計が困難である。また、着色問題の解決も有している。手前味噌になってしまふが、弊社で工業化を検討しているオキセタン系モノマーにおいては、官能基由來の毒性は低いと考えられ、多様な材料設計の可能性があるのではないかと考えている。

一方の価格面については、光カチオノン開始剤およびカチオノン重合性モノマーとともにスケールメリットが出る状況にはいたっていないことを考慮する必要がある。例えば、光硬化型材料としての歴史の長いラジカル系においては光開始剤の低価格化が急速に進行している。これは特許期間満了に伴うアジア系の中小メーカーの新規参入によることが寄与している。光カチオノン重合開始剤に関しても市場の拡大さえ順調に進行すれば、同様な低価格化が進むものと期

待されている。また、高価格であるもう一つの原因として、化審法取得費用の問題もあると考えられる。これは、原材料メーカーにすれば、売上数量が確実にならなければ化審法等の法規制のクリアに伴うコストが償却できないため、新規材料の開発に二の足を踏む場合も出てくるであろうし、強引に取得しても販売量が少なければ必然的に価格を高くせざるを得ない。

2 今後の可能性

このような現状において、今後光カチオン硬化型材料の展開はどうなっていくのであろうか。あまり現実味のない希望を書き連ねても意味をなさないので、自身の最近の考えを紹介させていただく。

第一に材料としての更なる改良が必要と考えている。例えば、高い反応性を有するカチオン重合性モノマーの開発が行えれば、反応性が劣るが毒性の低いリン系のカウンターアニオンを用いた材料設計の幅が広がることが期待できる。また、安全な低粘度モノマーの使用により、安全性を高めた高分子量のエポキシ系モノマーを有効に用いた材料設計も可能になる。

次に、カチオン重合の特性を生かした新規材料の提案を行っていくことが重要であると考えられる。すなわち、既存のラジカル型では得られないパフォーマンスを示すことにより、ユーザーにカチオン重合型のメリットを感じてもらうことが必須である。末端ユーザーにしてみればどのような重合システムで光硬化していても関係ないであろう。従って、原材料メーカーおよびフォーミュレイターがコンバーターや末端ユーザーの視点も加味して硬化プロセスを設計し、材料を形成するシステムを作り上げる必要があると感じている。このようにパフォーマンスを向上させることにより、結果としてユーザーが許容できる範囲のコストパフォーマンスに持つていけるのではないだろうか。コストパフォーマンスを考慮した例として、離型用途でカチオン硬化材料としても比較的高価なシリコーンエポキシとヨードニウム塩の配合物が使用されていることが挙げられる。これは、酸素による重合阻害が生じないためサブミクロンオーダーでの塗工によりコストパフォーマンスを向上させ、実用化している一例である。従って、ユーザーが満足して使用できる価格を提示するためには、ラジカル型では得られないパフォーマンスを示すことによりカチオン型

の市場を拡大させ、その結果として原材料メーカーがスケールメリットを享受できる状況を作り出すことが必須である。

このような状況を作り出すためには、家庭用ゲーム機におけるインパクトのあるキラーアプリケーション（ゲームソフト）の形成によるハードウェアの拡販のようなモデルが必要なのではないかと考えている。残念ながら著者の頭の中にはそのような明確なターゲットは掴みきれていないが、材料開発が依然として活発に行われている状況から考えると、ある日突然大ブレイクしてしまうことを期待している。

3 まとめ

以上に示してきたように、ガチオン硬化型材料に関する状況も次第に変化しつつある。カチオン硬化型材料の特性を生かした新規な材料設計を行うことにより、ラジカル硬化型材料の置き換えではなく、光硬化型材料としての市場の拡大に貢献できる事を切に願っている。

参考文献

- 1) C. Priou, et. al., RadTech '96 North America, 1, 345 (1996)
- 2) J. A. Dugherty and J. V. Crivello, RadTech '94 North America, 1, 627 (1994)
- 3) 佐々木, 第10回ポリマー材料フォーラム, 93 (2001)
- 4) H. Sasaki, et. al., J. Polym. Sci. Part A, 33, 11, 1807 (1995)
- 5) R. P. Eckberg, et. al., RadTech 2000 North America, 69 (2000)
- 6) H. Sasaki, J. Photopolym. Sci. and Tech., 14, 2, 286 (2001)
- 7) H. Sasaki, RadTech 2002 North America, (2002)
- 8) 佐々木, 第10回ポリマー材料フォーラム, 79 (2001)

役立つ情報



カチオン硬化技術の工業展開

炭素官能性アルコキシランの光重合による有機・無機ハイブリッドへの展開

Development of Organic-Inorganic Hybrid Materials by Photopolymerization of Carbon-functional alkoxy silanes

松川公洋 大阪市立工業研究所 プラスチック課 研究主任
井上 弘 大阪市立工業研究所 プラスチック課 課長

〒536-8553 大阪市城東区森之宮 1-6-50, Tel 06-6963-8129, Fax 06-6963-8134, E-mail : kmatsu@omtri.city.osaka.jp

1 はじめに

有機材料と無機材料を分子レベルで組み合わせた有機・無機ハイブリッドはそれぞれの欠点を補いつつ、さらに新たな機能を発現できる材料として注目されている¹⁾。通常、有機ポリマーと無機材料のハイブリッドは、金属アルコキシドと共有結合や水素結合などの相互作用できる有機ポリマーとの混合溶液からゾルゲル法により作製できる。こうして得られる有機・無機ハイブリッドは、コーティング性、低温反応性などに優れているが、大量の溶剤使用、反応の完結に長時間を要するなど欠点もある。一方、シランカップリング剤のような分子内に有機官能基とアルコキシラン基を有する炭素官能性アルコキシランは有機・無機ハイブリッドの原料としても興味深い²⁾。これらの炭素官能性アルコキシランの二つの官能基を同時に反応させることで架橋密度の高い有機・無機ハイブリッド生成物を与えることができる。エポキシ基、ビニル基、アクリル基などの有機官能基の重合は硬化剤や開始剤などの存在下で進行し、アルコキシランはゾルゲル法によって加水分解、縮合させてシロキサン結合とすることができます。有機官能基の光重合にはカチオン重合、ラジカル重合等を利用でき、アルコキシランの加水分解・縮合には光酸発生剤を用いることで、光照射プロセスによって有機・無機ハイブリッドを迅速に作製することが可能である。Teトラアルコキシランの光硬化については、Shirai らのイミノスルホネートによるアルコキシランの光CVD^{3,4)}、Sakata らの光酸発生剤によるポリ(ジ-*t*-ブトキシラン)の光硬化⁵⁾などが知られている。

本稿では、炭素官能性アルコキシランの同時2元光硬

化反応、すなわち、カチオン重合およびラジカル重合による有機ポリマーの光硬化とアルコキシランの光酸発生剤によるゾルゲル法による有機・無機ハイブリッドの作製と得られた硬化塗膜の表面硬度や基材密着性等の物性に関する我々の最近の研究成果について述べる。

2 光カチオン重合による有機・無機ハイブリッド

エポキシ基含有アルコキシランである3-グリシドキシプロピルトリメトキシラン(GPTMS)、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシラン(ECHE-ETMS)等の光酸発生剤を用いた光カチオン重合で有機・無機ハイブリッド膜を作製できる⁶⁾。光酸発生剤として、図1に示した各種化合物を検討し、高圧水銀ランプによる紫外線照射後の未反応物をエタノール抽出し、硬化物重量よりゲル含有率を求めた(図2, 3)。GPTMSの光硬化活性は、SP-170 > TPSHFP > DPIHFPの順序で、ECHE-ETMSではSP-170 > DPIHFP > TPSHFP～BTPHFPの順で、SbF₆塩やPF₆塩がエポキシ基含有アルコキシランの光硬化に有効であることがわかる。SbF₆塩やPF₆塩などの光酸発生剤は光照射でHFあるいはルイス錯体が生成し、エポキシ基を開環重合させることができており、エポキシ基含有アルコキシランも同様に開環重合する。エポキシ基の開環重合とともに、空気中の湿気でアルコキシラン基が酸加水分解し、シラノールとアルコールを生成する。このシラノールは酸存在下で、脱水縮合し、シロキサン結合を生成し3次元架橋を進行させ、有機・無機ハイブリッドを形成する。このように、2つの異なる反応が同時に起こることから、光酸発生剤の種類によって硬化活性が

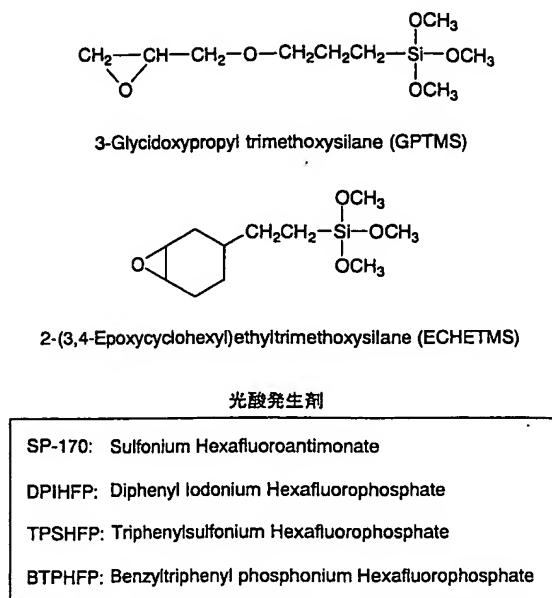


図1 エポキシ基含有アルコキシシランと光酸発生剤

異なるものと思われる。GPTMS より ECHEITMS の方が SP-170による硬化が速いのは、後者のエポキシ基の内部歪みが大きく、求電子試薬による開環が容易に起こるからと考えられる。

光硬化の反応機構を赤外分析で検討したところ、光照射とともに、Si-O-C 結合の急激な減少と Si-OH 結合の出現、さらにシロキサン結合および C-O-C 結合が増加することから、光発生した酸によって加水分解反応を起こし、シラノールを経てシロキサン結合の生成と同時に、エポキシ環の開環重合の進行が認められた。エポキシ基含有アルコキシシラン以外に光カチオン重合によって有機・無機ハイブリッドを生成するものとして、オキセタニル基含有アルコキシシランが最近報告されている⁹⁾。

GPTMS と ECHEITMS の光硬化塗膜の鉛筆硬度と PMMA 板およびガラス板に対する密着性を評価したところ、ECHEITMS では GPTMS に比べて密着性が劣り、鉛筆硬度を測定することもできなかった。GPTMS の表面硬度は H～HB 程度であり、エポキシ環の開環重合によるエーテル鎖の形成で表面硬度が低くなったものと思われる。

一方、エポキシ基含有アルコキシシランの代わりにビニル基含有トリアルコキシシランの光硬化について検討したところ¹⁰⁾、ビニルトリス(2-メトキシエトキシシラン)

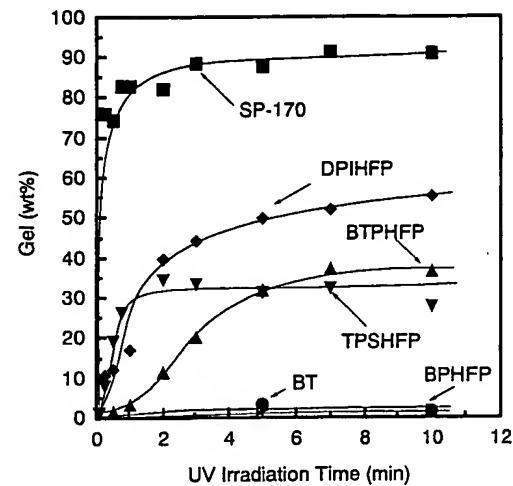


図2 各種光酸発生剤を用いた GPTMS の光硬化
(光酸発生剤の濃度: SP-170 は 1 wt%, 他は 1 mol%)

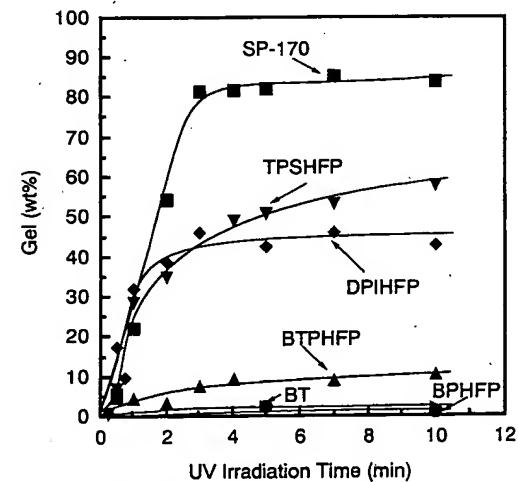
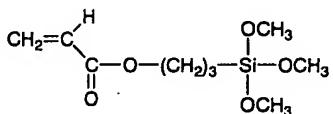


図3 各種光酸発生剤を用いた ECHEITMS の光硬化
(光酸発生剤の濃度: SP-170 は 1 wt%, 他は 1 mol%)

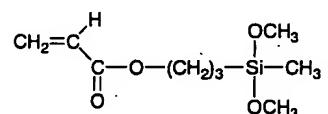
(VTMES) の硬化速度は、エポキシ基含有アルコキシシランに比べて遅いが、ガラス板、PMMA 板、ポリカーボネート板に対する優れた密着性、表面硬度を示した。しかし、これらの光酸発生剤では、ビニル基の重合はほとんど認められず、アルコキシシラン基の加水分解縮合が主に進行していることを赤外分析およびラマン分析より確認している。

3 アクリル基含有アルコキシシランの光硬化による有機・無機ハイブリッド

ベンゾインスルホネート化合物は光分解によってスルホン酸（カチオン種）とラジカル種を発生し⁹、光酸・ラジカル発生剤として用いることで光ラジカル重合とアルコキシシラン基の加水分解・縮合による有機・無機ハイブリッドを作製することができる。ベンゾインスルホネート化合物を用いた3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン(APTMS)と3-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン(APMDMS)（図4）の光硬化性について検討した¹⁰。2種のアルコキシシランに1及び3mol%のベンゾイントシレート(BT)を添加した溶液を光照射し、その光硬化物のエタノール不溶物の重量からゲル含有率を算出した（図5）。このゲル含有率の計算ではメトキシ基の脱離を考慮せずに単に不溶物の重量から算出しているが、実際には、メトキシ基が脱離し加水分解・縮合が進行しているので、APTMSとAPMDMSのトリメトキシシラン及びジメトキシシラン基が全て加水分解しシラノール基を発生し、さらにシロキサン縮合を行うとそれぞれ理論上71%と79%に減少する。したがって、図5においてAPTMS/BT 3mol%系では約4分以降ではほぼゲル含有率が飽和し、メ



3-Acryloxypropyltrimethoxysilane (APTMS)



3-Acryloxypropyltrimethoxysilane (APMDMS)

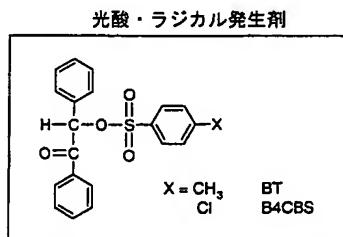


図4 アクリル基含有アルコキシシランと光酸・ラジカル発生剤

トキシ基の脱離と部分的なシロキサン縮合の形成を示唆している。また、APTMS は APMDMS より速く光硬化し、BT 濃度の高い方が硬化は速くなるが、これは APTMS におけるトリメトキシシラン基が APMDMS のジメトキシシラン基より加水分解しやすく、シロキサンへの縮合が進行するためと思われる。

紫外光照射による赤外およびラマンスペクトルの時間変化からアクリル基の減少とシロキサン結合の生成が認められ、ベンゾインスルホネートが光照射によって生じた炭素ラジカルとスルホン酸が同時にラジカル重合とアルコキシシラン基の加水分解を引き起こし、図6に示す3次元架橋反応が起こっていると考えられる。また、数種のベンゾインスルホネートの光架橋性について検討したところ、ラジカル重合にはB4CBSが、トリメトキシシラン基の加水分

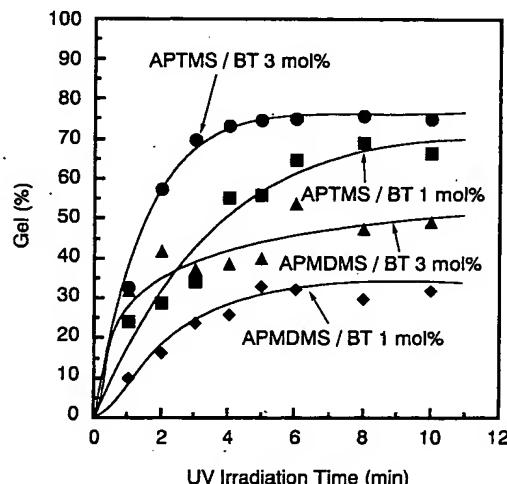


図5 APTMS および APMDMS の光硬化
(BT の濃度: 1, 3 mol%)

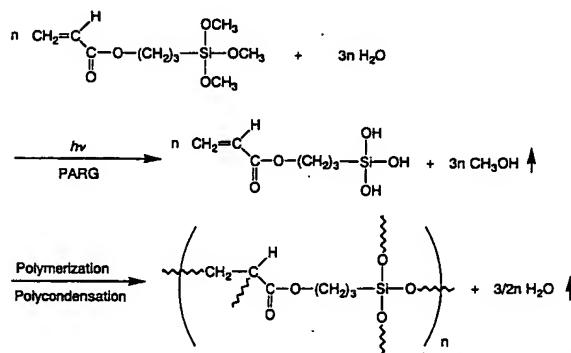


図6 光酸・ラジカル発生剤を用いたAPTMSの光架橋反応の機構

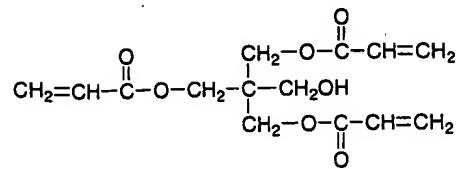
解にはBTが効果的であった¹¹⁾。

PMMA 板上の APTMS/BT 系光硬化塗膜の表面硬度は 4 H 以上と比較的高いが、ポリカーボネート板やガラス板ではやや低い値であった。また、APTMS/B 4 CBS 系光硬化塗膜もガラス板や PMMA 板に対してほぼ 4 H 以上の鉛筆硬度を示した。基材への密着性は碁盤目試験によって評価し、APTMS/BT 系と APTMS/B 4 CBS 系はともに PC 板に対して優れた密着性を持っていた。PMMA 板に対しては全て剥離したが、ガラス板では前者が剥離、後者が密着という結果が得られた。このように光酸・ラジカル発生剤の種類によって硬度と密着性が変化することがわかつた。

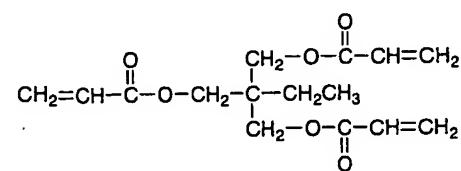
4 光硬化によるアクリル/シリカ有機・無機ハイブリッド

多官能アクリレートモノマーであるペンタエリスリトールトリアクリレート (PETA) やトリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA) とテトラエトキシシラン (TEOS) (図7) にBTを添加して光硬化を行い、シリカ含量の高いアクリル／シリカ有機・無機ハイブリッドの作製を行った¹²。図8にPETA/TEOS (50/50) 系でのBT濃度の違いによるゲル含有率の時間変化について示す。1～3 mol%のBTを添加した場合、架橋反応は2分程度で一定値 (60～63%) に達し、大きな差異は見られなかった。混合溶液中のTEOSの組成比を変えて照射して得られるハイブリッドの結果を図9に示す。0, 20, 40, 50 mol%のTEOS組成でのゲル含有率は99, 91, 72, 60%であり、TEOSの増加に伴ったゲル含有率の低下は、エトキシシラン基のシラノール基への加水分解とシロキサン結合への縮合による重量減少である。一方、TMPTA/TEOS系のゲル含有率は低く、2～3分後に徐々に高くなる傾向がみられ、光硬化反応が遅かった。この理由として、PETA中のOH基はシラノール基との水素結合を起こしやすく架橋反応は早いが、TMPTAにはOH基を持たないのでシラノールとの相互作用がなく遅くなるものと考えられる。

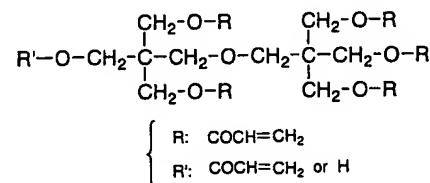
PETA/TEOS (50/50) 系に光ラジカル開始剤 (ベンゾイ
ンエチルエーテル) と光酸発生剤 (ジアリールヨードニウ
ムテトラキスベンタフルオロフェニルボレート) を別々に
加えて、光架橋を行ったところ (図10)、ラジカル重合は早
く、アルコキシランの加水分解・縮合反応は比較的遅い
ことがわかる。一方、光酸・ラジカル発生剤である BT を



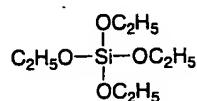
Pentaerythrytol triacrylate (PETA)



Trimethylol propanetriacrylate (TMPTA)



Dipentaerythrytol penta-/hexa-acrylate (DPETA)



Tetraethoxysilane (TEOS)

図7 多官能アクリレートおよびTEOSの化学構造

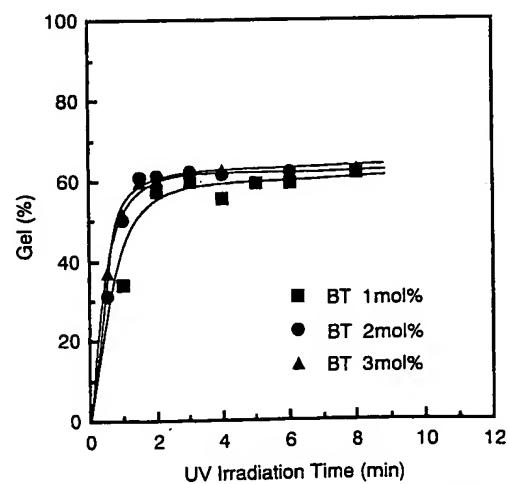


図8 PETA/TEOS (50/50) 系光硬化における BT 濃度の影響

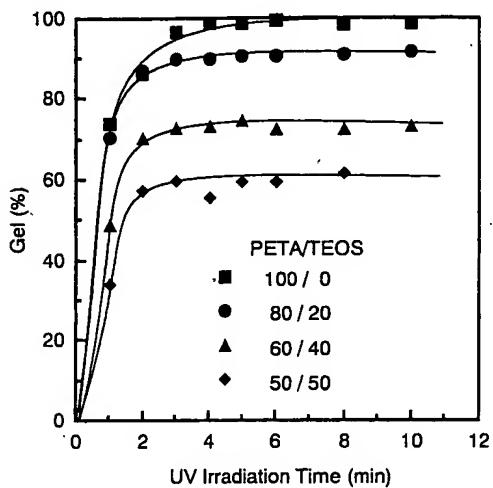


図9 PETA/TEOS/BT系光硬化におけるTEOS含有量の影響

用いた同様の光架橋におけるアクリル基のC=C結合およびSi-O-Si結合の変化をリアルタイム赤外分光より調べた結果を図11に示す。アクリル基のラジカル重合とアルコキシシラン基の加水分解・縮合反応はほぼ同時に進行していることが確認でき、この架橋反応は光2元架橋反応と呼ぶことができる。しかし、基板の種類によって、ハイブリッド薄膜の密着性に乏しいものもあり、アクリル/シリカの各組成のミクロ分散性を改善することで、性能向上を図ることができると思われる。

PETA/TEOS系にAPTMSを少量(5~10mol%)添加した場合、APTMSに存在するアクリル基とメトキシシラン基の効果でPETAとTEOSの分散状態が改善されるため、表面硬度や基材との密着性とも向上することが認められた¹³⁾。また、TEOSの含量にかかわらず、均一な光架橋膜が得られることもわかった。さらに、多官能アクリルモノマーとしてジペンタエリスリトールペンタ/ヘキサアクリレート(DPETA)からのハイブリッド膜の作製についても検討した¹⁴⁾。BTを光ラジカル・酸発生剤として用いたDPETA/TEOS/APTMS系の光硬化膜は、非常に透明性が高く、密着性と表面硬度に優れたものであり、ネガ型レジストとしても実用可能であることがわかった。また、有機・無機ハイブリッド薄膜は、有機ポリマーと無機物が分子オーダーで分散しているのが特徴であり、加熱により有機ポリマー成分を分解・除去することで、ポーラスな無機物薄膜を得ることができる。ここでも、DPETA/TEOS/APTMS系ハイブリッド薄膜を焼成して、図12の

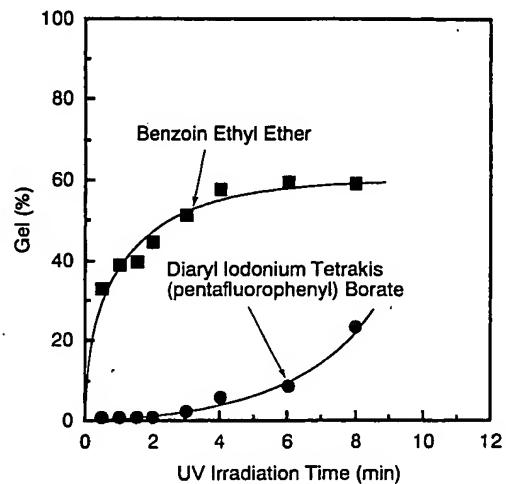


図10 光ラジカル開始剤および光酸発生剤によるPETA/TEOS (50/50)系光硬化

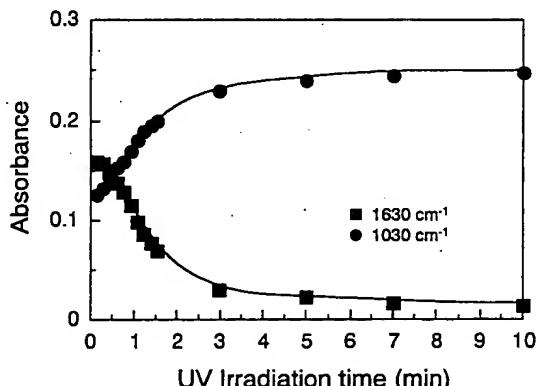


図11 PETA/TEOS/BT (50/50/1)系光硬化における赤外吸収(C=C: 1630cm⁻¹ および Si-O-Si: 1030cm⁻¹)の変化

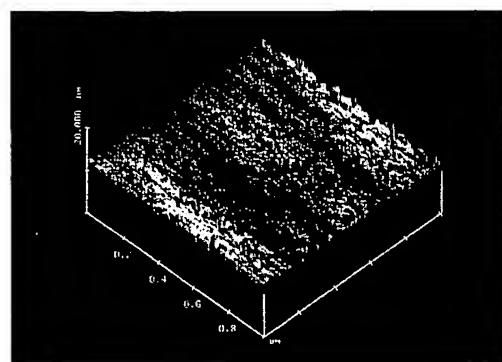


図12 PETA/TEOS/BT (50/50/1)系ハイブリッド薄膜の焼成後のAFM像

AFM像に示すようなナノメーターサイズの凹凸形状を持ったシリカ薄膜を形成できた。ハイブリッド薄膜のネガパターンより作製したポーラスシリカ薄膜の各種機能性基板への応用には興味が持たれる。

5 おわりに

エポキシ基やアクリル基などの炭素官能性アルコキシランの炭素官能基とアルコキシラン基を同時にかつ迅速に光硬化させ、有機・無機ハイブリッドを作製する光照射プロセスは、省エネルギー、環境保全などの実用的な観点からも有用な手法であると思われる。また、ベンゾインスルホネート誘導体による光酸・ラジカル発生を用いたアクリル基含有メトキシランやアクリル/シリカ系ハイブリッドの光硬化技術は、通常のゾルゲル法やコーティング法に比べて簡便でかつ迅速に硬化塗膜を与えられ、有機・無機ハイブリッド薄膜の作製における新しい光潜在性硬化法として興味深い。

各種基材のハードコートやバリヤー膜などの機能性塗膜として有機・無機ハイブリッド薄膜は、今後、益々その実用化が進んでいくものと考えられる。ここで紹介した光2元架橋反応による有機・無機ハイブリッドの作製法は、従来のゾルゲル法に代わる新しい手法であり、多方面への応用が期待される。

参考文献

- 1) 中条善樹、中建介、高分子、48, 244 (1999).
- 2) T. Saegusa, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A28, 817 (1991).
- 3) M. Shirai, M. Tsunooka : "Polymer Materials for Microelectronic Application" (ACS Symposium Series, 579), H. Ito. et al., Ed., p. 185 (Am. Chem. Soc., Washington DC, 1994).
- 4) M. Shirai, M. Hayashi, M. Tsunooka, *Macromolecules*, 25, 195 (1992).
- 5) M. Sakata, T. Ito, M. Kosuge, Y. Yamashita, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, 5, 181 (1992).
- 6) 井上 弘、松川公洋、石谷優児、西岡 昇、日本接着学会誌, 32, 370 (1996).
- 7) 佐々木裕、鈴木 浩、田島誠太郎、第10回ポリマー材料フォーラム講演要旨集, p. 79 (2001).
- 8) 井上 弘、松川公洋、石谷優児、西岡 昇、日本接着学会誌, 32, 439 (1996).
- 9) G. Berner, R. Kirchmayer, G. Rist, and W. Rutsch, *J. Radiat. Curing*, 13, 10 (1986).
- 10) 井上 弘、松川公洋、有岡敏克、田中佳子、西岡 昇、ネットワークポリマー, 19, 195 (1998).
- 11) H. Inoue, K. Matsukawa, Y. Tanaka, and N. Nishioka, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, 12, 129 (1999).
- 12) H. Inoue, Y. Matsuura, K. Matsukawa, Y. Otani, N. Higashi, and M. Niwa, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, 13, 109 (2000).
- 13) K. Matsukawa, Y. Matsuura, H. Inoue, K. Hanafusa, and N. Nishioka, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, 14, 181 (2001).

光ディスクを貼り合わせてみよう

Have you tried UV Curable Cationic Adhesive for Optical Media?

田中美恵子 ソニーケミカル株式会社・メディア・ケミカル事業部 技術部

〒322-8502 栃木県鹿沼市さつき町12-3 第2工場, Tel 0289-76-0265, Fax 0289-76-0299, e-mail: tanakama@sccj.co.jp

1 はじめに

UV カチオン重合の「反応の遅さ」を最も有効利用した例が、光ディスク用接着剤であると言っても過言ではない。“いかにして反応速度をラジカル重合並まで速めるか”という世の中の流れに逆行し、分単位にまで反応速度を“遅く”調整した樹脂組成物を接着剤として使用する特異な系である。本編では、その光ディスク用接着剤に必要な特性とその実際について解説する。

2 光ディスクの種類と接着剤の選定

2.1 貼り合わせディスクの代表はDVD

貼り合わせ方式をとる光ディスクの例として、古くはレーザーディスク (LD), 現在では各種 DVD や MO の一部 (5.25インチ等) が挙げられる。中でも DVD は、0.6 mm と薄く剛性の小さいディスク同士の貼り合わせである上に、記録容量はより高密度化され、かつ自動車内での使用も想定した高温・高湿度下での信頼性保持が要求される。従って熱可塑性樹脂の接着剤を使用した場合、十分な耐熱性が得られないことが多い。そこで DVD の貼り合わせには 3 次元架橋により耐熱性が確保しやすい UV 硬化性樹脂 (アクリル/ラジカル重合系およびエポキシ/カチオン重合系) が多く用いられている。

2.2 光を通さないディスクはカチオン系で

DVD-5, DVD-9 のように、貼り合わせるディスクの片面が UV 領域にある程度の透過率を有する場合、アクリル/ラジカル重合系の接着剤をスピンドルコートで塗布し、

ディスク越しに UV を照射してディスクを製造することができる (図 1 (b))。しかしながらディスク両面が UV 光をほとんど透過しない、もしくは記録層があるため光を照射できない場合 (DVD-10や両面に記録層を持つタイプの DVD-RAM, -R 他) は、アクリル/ラジカル重合系接着剤での貼り合わせは困難である (図 1 (a))。そこで登場したのが UV カチオン重合系接着剤だ。すなわち UV カチオン重合系接着剤をディスク貼り合わせ面にスクリーン印刷し、接着面に直接 UV 光を照射した後に貼り合わせを行う、いわゆる “スクリーン印刷方式” の誕生である。

2.3 スクリーン印刷方式はここが良い

図 1 (c) にスクリーン印刷方式の概略を示す。あらかじめ反射層保護膜剤を塗布した 2 枚のディスクそれぞれに、接着剤をスクリーン印刷する。2 枚のディスクそれぞれに UV 光を照射した後、それらを重ね合わせ、軽くプレスし、5 分程度養生を行って完成となる。「光を照射しながら」ではなく「光を照射した後」に、貼り合わせを行うという点がポイントである。こうして光を通さないもの同士を、UV 硬化接着剤で貼り合わせることが可能となった。

接着剤の塗布にスクリーン印刷を利用することにより、接着剤のロスをほとんど出すこと無く、かつ均一な塗布厚を確保することができる。一般的な UV カチオン重合系接着剤は深さ方向での硬化が劣る傾向あるため、塗布厚のばらつきは硬化ムラを生む可能性があるが、そのリスクもスクリーン印刷方式により回避することができる。

なお表 1 に、一般的な DVD フォーマットと使用され得る接着剤の関係を示す。

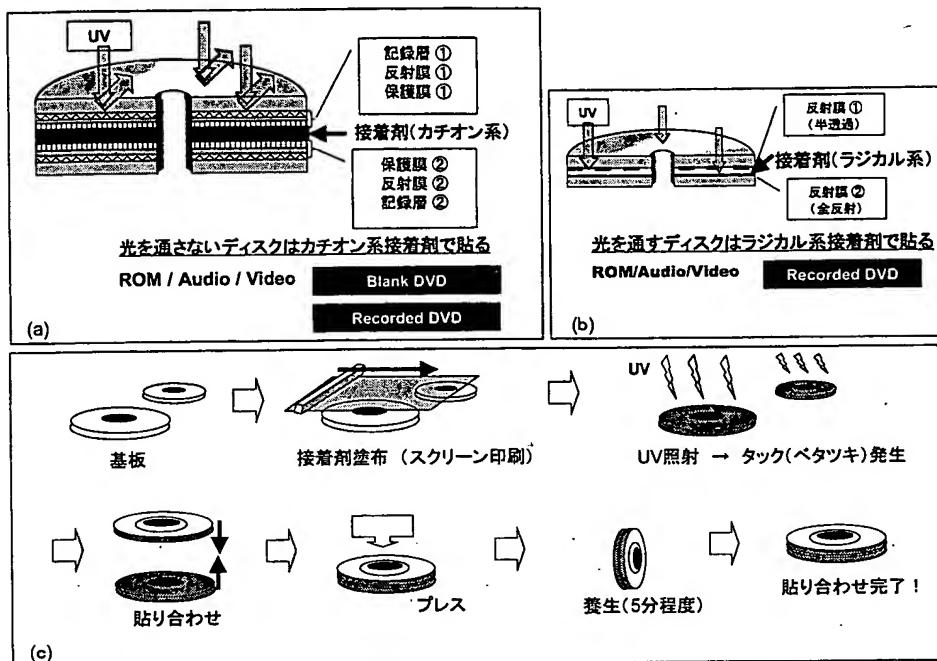


図1 (a)カチオン系接着剤の使用例 (b)ラジカル系接着剤の使用例 (参考) (c)カチオン系接着剤を使用した場合のDVD製造工程

表1 主なDVDと使用可能な接着剤の対比*

DVD format	Memo	カチオン系接着剤	ラジカル系接着剤
DVD-5	4.7GB Single	A	A
DVD-10	9.4GB Both Side	A	B
DVD-9	8.5GB Dual-Single	使用不可	A
Blank DVD (-R,RAM等)	Recording layer	A	C

A: 使用可 B: 使用可の場合もあり C: 片面タイプのみ使用可

* あくまで一般論

3 DVD用UVカチオン重合系接着剤の特徴

ディスクの生産性を考慮すると、DVDの貼り合わせにおけるスクリーン印刷方式用接着剤には、次の特性が必須となる。

- (1)反応速度: UV照射後5分程度で養生が完了すること。
- (2)ディスクの信頼性:

機械特性→ディスクに反りを発生させないこと。

電気特性→記録層の劣化を生じさせないこと。

(3)UV量: わずかなUV照射量の違いが、接着剤物性に大きく影響しないこと。

(4)耐衝撃性: 貼り合わせたディスクを落下させた場合、ディスクに割れ・剥がれが発生しにくいこと。

(5)印刷適正: CDのレーベル印刷等に用いるような、汎用のスクリーン印刷機で塗布できること。

次章にて、これらの要求品質に対する接着剤の設計品質を、具体例を挙げ説明する。

4 これが実際の接着剤だ

DVD立ち上げ当初に開発された、業界初のスクリーン印刷方式用接着剤“SK7000”がスタンダード的存在として知られているが、現在はそのバージョンアップ品“SK7100”が上市されている。そこで今回はSK7100を例に現在の接着剤開発事情を記載していく。SK7100は従来品に比べ、後述する特性面での改良のみならず環境・安全面にも配慮した設計となっている。すなわちアンチモン系材料の不使用（医薬用外薬物に該当しない）、消防法上非危険

物、欧米(EINECS・TSCA)をはじめ世界中の多くの地域で使用可能な組成、と国内外での使いやすさも考慮して開発された製品である(表2)。

3章に従い、接着剤の具体的設計品質について掘り下げていく。

(1) 反応速度：はじめの5分

図1(c)に示した通り、スクリーン印刷方式での貼り合わせでは、5分程度の養生工程が含まれる。接着剤の硬化が不十分な状態(半熟状態)では、ディスクの変形が発生しやすいためである。従って、硬化は闇雲に遅くするのではなく、照射後5分である程度まで進行させておく必要がある。

反応速度の一般的測定方法として、FT-IRを用いてUV照射後のエポキシ基の減衰をプロットしていく方法がある。図2にエポキシ基に帰属されるピークの減衰の様子を示す。UV照射後5分の反応率に着目すると、SK7000では60%以上、SK7100では80%以上の反応が進行しているこ

とがわかる。5分以内に高い反応率を確保することが、ディスクを反らせにくい接着剤を設計する上で重要なポイントとなる。

(2) ディスクの信頼性：最難関は「反り」

① 機械特性

DVDの貼り合わせを行う上で最難関は「反り」を発生させないことと言えるだろう。硬化が不十分な状態でディスクに重力がかかるとラジアル方向のチルト(反り)が悪化する。すなわちディスクは中心付近を支えて搬送・保存されることが多く、外周部が重力によって下降気味となり、そのまま杯を伏せたような形状に反りが発生する。「(1) 反応速度」で述べた通り、UV照射後5分間は硬化が不十分な状態(半熟状態)である。すなわちディスクの変形を生じやすい軟らかい状態といえる。このときディスクに応力や重力が加わると、反りの発生を引き起こすのである。従ってUV照射後5分以内のディスクの搬送や養生時に余計な力が加わらないよう、

表2 SK7000シリーズ諸特性

	SK7100	SK7000	notes
外観	黄色ペースト	白色ペースト	目視
粘度 (mPa·s)	18,000	9,000	コーン/プレート型: @25°C
硬化収縮率(%)	<3	<3	アルキメデス法
アンチモン化合物	添加なし	添加あり	-
毒劇物取締法	適用外	医薬用外劇物	-
EINECS/TSCA	適合	適合	-

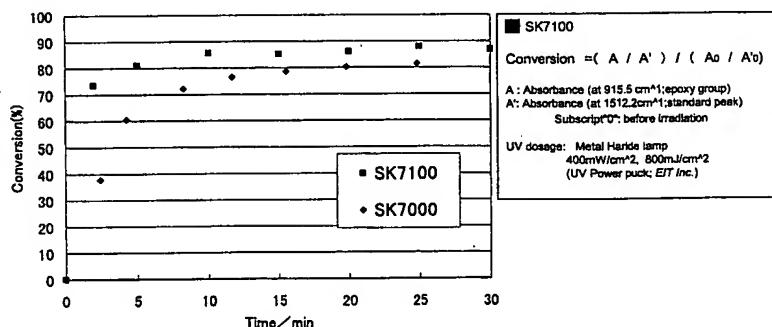


図2 SK7100の反応率
100%の定義: UVを過剰に照射(3 J/cm²)した点を100%とした。

ディスクの置き方には各社工夫を凝らしている。なお高温・高湿の信頼性試験後にラジアルチルトが悪化することがあるが、これは単純な硬化不良（接着剤の塗布厚が厚すぎるなど）が原因となることも少なくない。

②電気特性

接着剤が寄与する可能性のあるパラメーターとしてPIエラーレートやジッターの変化量に着目するのが一般的である。これらの悪化の原因のひとつに、接着剤中のイオン性不純物起因で生じる反射層の腐食が挙げられる。しかし現在は、各接着剤メーカーとも高純度樹脂の

利用とイオン補足剤で回避することをあらかじめ設計に盛り込んでいるため、硬化不良（未反応分が多く残留）などの特殊な状況がない限り腐食の発生率は低くなっている。

（3）UV量と暗反応

ディスクの反射層はアルミ、純銀、銀アロイ他様々である。当然反射率も異なることから、積算光量の僅かな違いが接着剤の特性に大きく反映されないことが望ましい。そこでUV照射後の硬さの変化を、ペンデュラム硬度（図3）によって定量化した。その結果を図4に示す。ペン

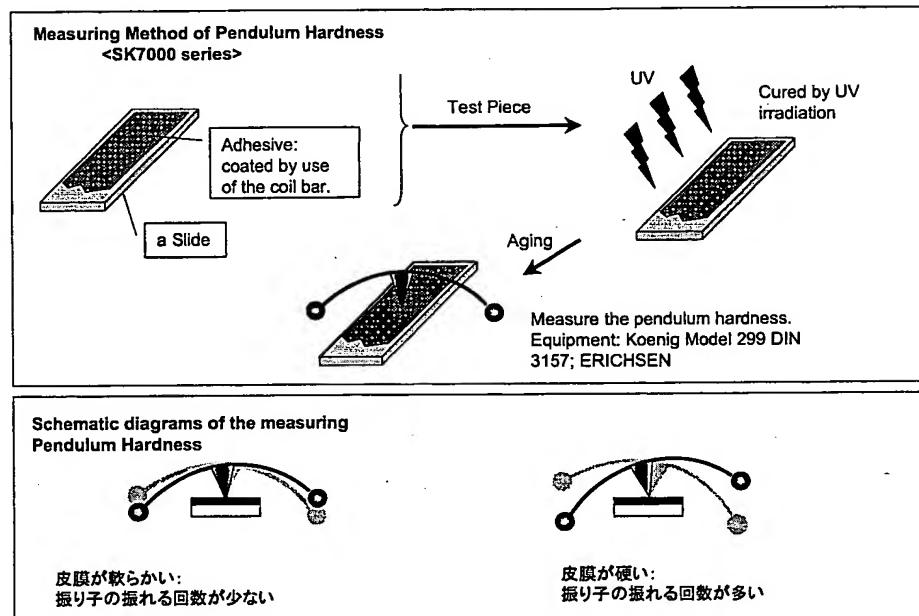


図3 ペンデュラム硬度計を利用した硬度の測定方法（図解）

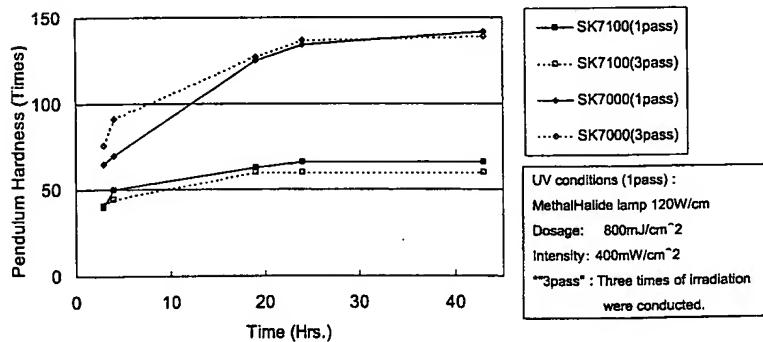


図4 ペンデュラム硬度測定結果（SK7000 vs. SK7100）

デュラム硬度は数値が大きいほど皮膜が硬いことを表している。硬度の変化から、推奨条件およびその3倍量のUV光を照射した場合何れも24時間程度は暗反応が続いていることがわかる。ディスクの評価を行うに当たり、塗布当日に高温・高湿の信頼性試験に投入した場合と、翌日投入した場合とで差が生じることがあるのはこの暗反応が寄与していると考えられている。なお、特にSK7100では推奨条件とその3倍の積算光量を照射した場合の硬度差は非常に小さい。すなわち薄膜硬化の系においては、この程度の積算光量差があっても最終皮膜の物性はほぼ同等であることを示唆している。

なお、SK7100はSK7000より硬度が小さい、すなわち皮

膜そのものが軟らかいことが分かる。接着剤に“軟らかさ”を付与することで、貼り合わせたディスクの耐衝撃性の向上を図っているのである。

(4) 耐衝撃性

DVD-R等ブランクメディアの多くは反射層/記録層/基盤(ポリカーボネート)各界面の密着性が弱いことが多く、DVD落下時の衝撃を吸収する「緩衝材」の役割も接着剤の特性として要求される。しかしながら耐衝撃性の定量化に明確な基準はない。そこでデュポン衝撃機を利用した耐衝撃性試験方法を考案し、定量化することに成功した(図5)。半分に切断したディスクを垂直に固定し、その頂点付近に錘を落下させ、その際に生じた割れ/剥がれの大

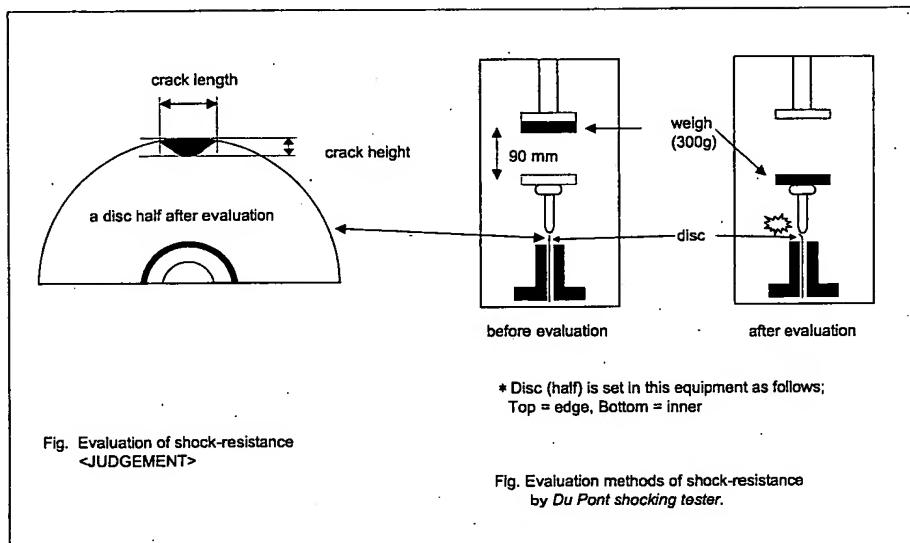


図5 デュポン衝撃機を利用したDVD耐衝撃性試験の実施方法(図解)

表3 DVD耐衝撃性試験の結果

adhesive	lacquer	appearance	crack length (mm)	crack height (mm)	exfoliate surface
SK7100	SK3200	OK	割れ・剥がれ発生なし		ADH-CF (ADH/ADH)
		OK	割れ・剥がれ発生なし		
SK7000	SK3200	broken	25	8	Ag-AF, Lacquer-AF (Ag/PC, Lacquer/Ag)
		broken	23	4	

UV conditions: 400mW/cm², 800mJ/cm²

SK7100で貼り合わせたディスクの方が衝撃を吸収しやすい

きさを記録するものである。その測定結果を表3に示す。SK7000に見られた割れ/剥がれが、SK7100では発生しない、すなわちSK7100はSK7000よりも衝撃を吸収しやすいことが裏付けられる。

(5) 印刷適正

接着剤の粘度を印刷に適した範囲で維持することに加え、塗布(印刷)後接着剤表面に凹凸が発生することが望ましい。DVD貼りあわせ時に挟み込まれるエアを、ディスク全面に均一に分散させることで、一箇所にエアが溜まるのを回避するためである。但し表面の凹凸が大きすぎる場合、接着剤のハジキ、深さ方向の硬化不良といった不具合や、凸部にかかる負荷が信号(記録層)に悪影響を及ぼすことが懸念される。

5 トラブルシューティング

DVD用接着剤を使いこなすコツは、「反応途中の接着剤の状態」と「貼り合わせの各工程」のタイミングをいかに合わせるか、である。接着剤の反応速度は、幾つかのパラメーターである程度制御可能である。そこでよくある質問事例と反応の制御に有効なパラメーターの関係について図6に示す。

6 おわりに:DVDだけではもったいない

カチオン系接着剤は、基材が塩基性でない限りDVD以外の分野への展開も可能である。低硬化収縮・低アウトガス・高耐熱性といった優れた皮膜物性を実現できることから、ソニーケミカルでは各種接着・シール用材料等の開発も進めている。〈読者の皆様のリクエストもお待ちしています!〉

役立つ情報

Web-site

WWW.SCCI.CO.JP

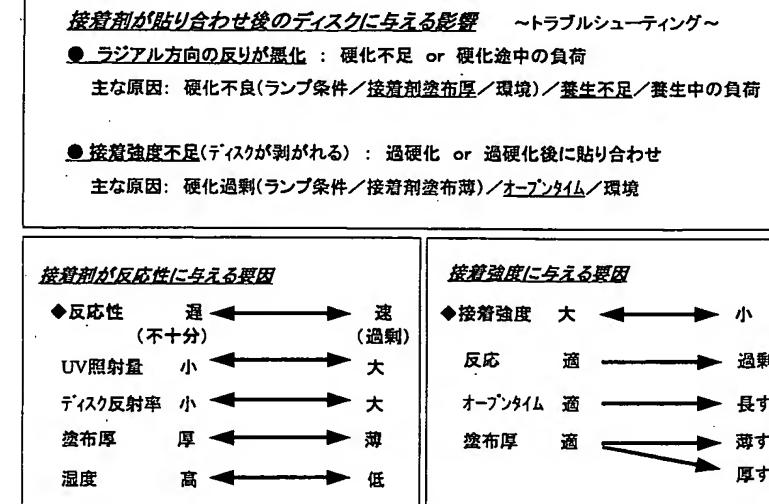


図6 トラブルシューティング

光カチオン硬化性樹脂の三次元造形への応用

Application of cationic photocurable resin into stereolithography technology

田辺 隆喜 JSR株 筑波研究所 主任研究員

〒305-0841 茨城県つくば市御幸が丘25番, Tel 0298-56-1109, Fax 0298-56-1504

1 はじめに

光硬化性樹脂の一用途として光造形（三次元立体造形）技術が開発されて20年以上経過した。光を用いて三次元立体を作成する方法は、1980年に名古屋市立工業試験所の児玉秀男氏によって発明された日本発の技術であり¹⁾、物体の立体イメージを現実の形として手にとって確認できる画期的な技術である。その後三次元 CAD を用いた設計の広まりとレーザー技術の発達に伴い、1988年に米国で実用的な光造形機が開発され、技術が日本に逆輸入された。日本国内でも本格的な実用化検討がなされ、光造形機、データ処理ソフトおよび光造形用樹脂の進歩とともに技術の裾野が広まってきた。現在では CAD 設計の形状確認、少量試作部品のマスター型などとして自動車産業、電気産業で幅広く応用されるに至っている。

光造形法の概要を図1に示す。三次元 CAD データは二次元の等高線スライスデータに変換される。スライスデータに応じて光硬化性樹脂に紫外線レーザービームが照射され、照射された部分の光硬化性樹脂のみ硬化する。一層の処理が終了するとエレベーターは硬化した樹脂層を伴って一定高さ沈降し、硬化した樹脂層の上に新たな光硬化性樹脂が塗布される。次層のスライスデータに応じて紫外線レーザービームが照射され、先に形成された硬化層の上に新たな硬化層が積み重ねられる。これを必要回数繰り返すことで、任意の三次元形状を形成できる。

2 光造形用樹脂への要求

光造形法の開発当初は設計した三次元形状のイメージを現実の物体として作成する、言わば三次元プリンターとし

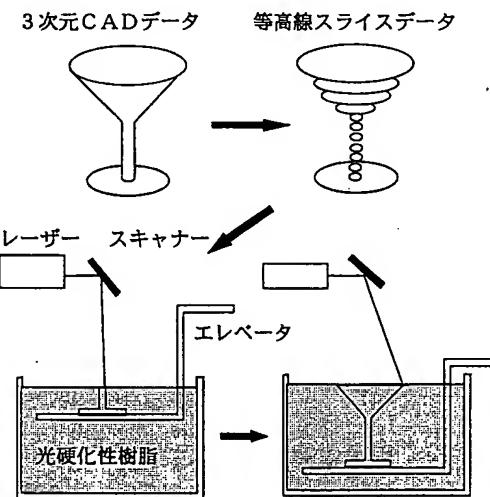


図1 光造形システムの概要

ての適用が主流であった。そのため、光造形装置と光造形用樹脂に期待される特性は寸法精度であり、設計通りの形状を作成できることであった。光造形物の寸法はレーザービームの照射位置精度に大きく依存するため、造形機の機械的精度の向上が寸法精度向上の支配因子である。しかし、光硬化性樹脂は硬化反応の段階で収縮し、造形物に歪を与える。たとえ造形直後の初期歪を抑え、設計寸法通りに造形できたとしても経時に歪んでしまうと使用に耐えない。そこで造形物の初期歪及び経時変化による歪を抑制するための検討が行われた。

光造形用樹脂にはウレタンアクリレート系樹脂（以下ウレタン系と記す）とエポキシ系樹脂があり、オキセタン系樹脂も開発されている。ウレタン系樹脂はアクリル基のラジカル重合性を、エポキシ系およびオキセタン系は環状

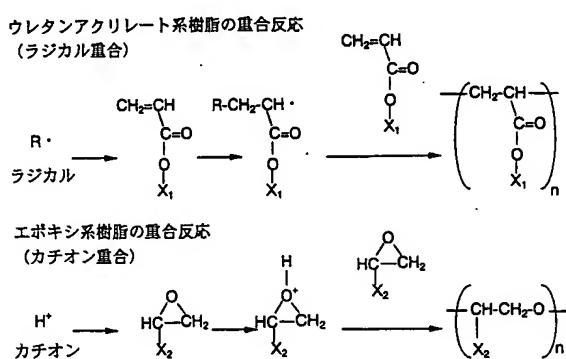


図2 ウレタンアクリレート系とエポキシ系樹脂の反応機構

エーテルのカチオン開環重合反応性を応用した樹脂系である。(図2)

ウレタン系は原材料のバリエーションが豊富で、造形物の機械的特性の設計が容易である反面、ラジカル重合の反応速度が高すぎる事に起因する初期歪、及び経時的な歪が発生しやすい欠点がある。高瀬らはウレタン系樹脂とエポキシ系樹脂の硬化挙動を解析し²、両樹脂系は硬化収縮率に大差ないが、エポキシ系樹脂は反応が比較的緩慢に進行するため、反応熱に起因する樹脂温度の上昇を抑制する事で硬化樹脂の歪を解消できる事を明らかにした。ウレタン系樹脂とエポキシ系樹脂では反応挙動の違いに起因して、表1に示したような特性差が現れる。エポキシ系樹脂の成形精度、経時変形に対する優位性を損なわず、欠点である感度や機械的強度を改善する検討が行われてきた。

3 エポキシ系樹脂の感度向上

3.1 モノマー種からのアプローチ

エポキシモノマーの硬化性は、エポキシ基の骨格構造に大きく依存する事が知られている。表2にCrivello等によるエポキシモノマーの光反応性の比較結果³を示す。表2に示されたようにエポキシ化アルケンや脂環式エポキシは反応速度が速いが、グリシジルエーテル類は遅い事がわかる。また一般に、分子中の極性基はオキソニウミオンと相互作用して、重合反応速度を低下させると言われており、エステル結合でもその影響があるようである。反対にシロキサン骨格を有する脂環式エポキシ化合物は、高速硬化性を示すモノマーとして注目されている⁴。

表1 光造形用樹脂の特徴

	ウレタン系樹脂	エポキシ系樹脂
官能基	アクリル N-ビニル	エポキシ
重合活性種	ラジカル	カチオン
感度	○	×
成形精度	×	○
経時変形	×	○
機械的強度	○	× (脆い)

表2 各種エポキシモノマーの光カチオン重合による反応性比較

モノマー	硬化時間* (秒)
	3
	5
	12
	15
	20
	20

*光酸発生剤として1mol%のトリアリールスルフォニウム6フッ化砒素塩を用いた。

エポキシが3員環の環状エーテルであるのに対し、オキセタンは4員環の環状エーテルである。佐々木らはオキセタンのカチオン重合挙動を詳細に調べ、エポキシの存在下でカチオン重合をさせると、エポキシを単独で重合させる場合に比べてより大きい重合速度を示すと見出した⁵。図3は2官能オキセタン(XDO)と2官能エポキシ(ECC)の混合物における光カチオン重合挙動をフォトDSCを用いて測定した例⁶を示す。オキセタン単独では、重合の誘導期間が他の組成に比べ長い。一方、オキセタンとエポキシとの混合物では、オキセタン含有量の増加とともに重合性官能基の重合転換率は増大している。この重合挙動の違いは、カチオン重合の重合活性種であるオキソニウムカチオンの形成能の差と、成長反応速度の差に起因していると考えられている。オキセタンとエポキシを混合して用いる事で、カチオン重合速度を高め、光造形樹脂の感度を向上する試みがなされている。

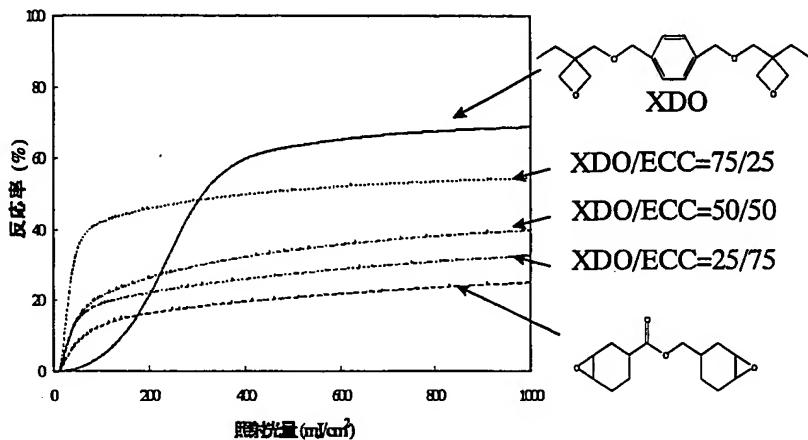


図3 オキセタン/エポキシ混合物における光カチオン重合挙動

3.2 開始剤種からのアプローチ

光カチオン重合は光反応で酸を発生する開始剤によって引き起こされる。光酸発生剤としてジアリールヨードニウム塩やトリアリールスルホニウム塩のようなオニウム塩がよく用いられているが、一般的なオニウム塩はその吸収波長が350nm以下であるため、光造形に広く用いられる半導体励起固体レーザーやArイオンレーザーでは用いる事ができない。そのため吸収波長を長波長側にシフトする置換基を光酸発生剤骨格に導入したり、増感剤を添加してレーザーに対する感度を高めて、酸の発生効率を高める検討がなされている。

エポキシのカチオン重合は酸が触媒となって引き起こされるが、酸の種類によって重合反応性が異なる。図4ではカウンターアニオン種を種々変更したジアリールヨードニウム塩を用い、シクロヘキセンオキサイドを光重合したときの反応率を示した。カウンターアニオン種として6フッ化アンチモンを用いた場合に特に反応速度が高い事がわかる。このため光造形では6フッ化アンチモンをカウンターアニオンとして有する酸を発生する光酸発生剤が広く用いられている。これはアニオンの求核性が弱く、成長末端イオン対の解離性が高いためと説明されている¹⁰。

3.3 連鎖移動剤によるアプローチ

ポリオール類の添加がカチオン重合反応速度の向上に有効であることもCrivello等によって明らかにされている。これは連鎖移動に伴う分子量低下と、ポリオール骨格の柔

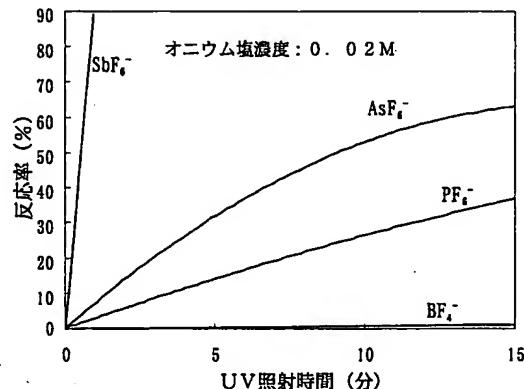


図4 光酸発生剤のカチオン重合活性
ジアリールヨードニウム塩を用いたシクロヘキセンオキサイドの光重合

軟性により、カチオン成長末端の運動性が向上する結果と考えられている¹⁰。光造形用樹脂では添加するポリオールの構造によって硬化物の機械的特性が変化するため、ポリオールは単なる感度向上のみならず、物性コントロールの手法としても重要な成分である。

3.4 カチオン重合とラジカル重合のハイブリッドによるアプローチ

エポキシ系樹脂の特徴である寸法精度、経時安定性と、ウレタン系樹脂の特徴である硬化速度の速さを両立する手法として、カチオン重合性成分（エポキシモノマー）とラジカル重合性成分（アクリルモノマー）をハイブリッド化する試みも行われている。重合初期はアクリルモノマーの

重合でネットワークを形成して見かけの感度を高めており、統いてエポキシモノマーが硬化する事で樹脂の寸法精度や経時安定性を確保できる。

4 エポキシ系樹脂の機械的強度向上

エポキシモノマーの反応は酸を触媒とする暗反応でゆっくりと進行し、造形終了後も硬化物の弾性率は徐々に向かっていく。樹脂の設計にもよるが、硬化物の弾性率が一定値に至るには室温で数日を要する。このような反応形態を取るため、造形直後に塩基性物質に接触したり、高湿度の条件下にさらすとエポキシモノマーの重合が阻害されて所望の弾性率が得られない事がある。エポキシモノマーの重合は加温によって促進することができ、造形物を加熱処理を行うと、室温で数日かかる反応を数時間で完結させる事ができる。

エポキシ系樹脂の感度と並んでもう一つの欠点が脆さである。光造形で得られた造形物を用いて形状確認のみならず勘合などの機能確認を行う場合、エポキシ系樹脂の脆さは大きな障害となる。エポキシモノマーの脆さを克服する試みが種々試され、最近では汎用プラスチックであるポリエチレンやポリプロピレン、耐衝撃性樹脂であるABS樹脂の特性に近づけた樹脂が開発されている。表3に弊社よ

り上市している各種光造形用樹脂の特性を示す。高韌性樹脂であるSCR710、SCR9100では韌性の目安であるIzod衝撃強度のみならず、非常に良好なセルフタップ耐性も有しており、一般的な熱可塑性樹脂と同様な取り扱いが可能となっている。SCR735では韌性を損なう事無く、更に耐熱性を向上しており、高温条件での使用が可能である。

エポキシ系樹脂は熱硬化性樹脂と同様、加温処理温度を高めると耐熱性が向上する。カチオン重合の進行に伴って硬化物のTgは上昇するが、分子の運動性が低下するため、未反応のエポキシ基が反応できなくなる。加温処理を行う事で分子の運動性が高まり、エポキシ基の反応率が高

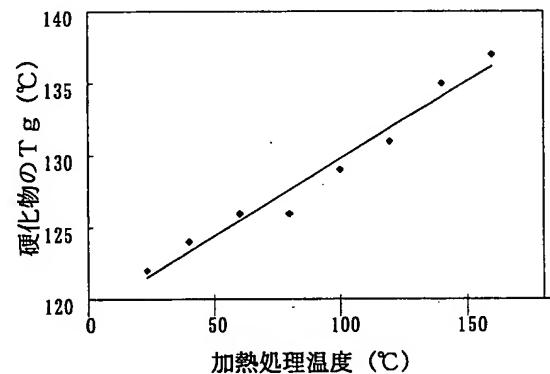


図5 SCR740のポストベーク温度と硬化物のTg

表3 代表的な光造形用樹脂の特性

項目	単位	樹脂グレード						
		SCR710 ポストキュア無 120°C × 1h	SCR735 ポストキュア 120°C × 1h	(参考) ABS樹脂 耐熱グレード	SCR740 ポストキュア 120°C × 1h	(参考) PPS	SCR9100 ポストキュア無	(参考) ポリエチレン
曲げ弾性率	GPa	2.5	2.6	2.7	3.0	3.8	1.2~1.5	1.2~1.7
曲げ強さ	MPa	85	97	82	119	96	46~62	41~55
引張弾性率	GPa	2.7	2.7	—	2.9	—	1.2~1.4	1.1~1.6
引張強さ	MPa	66	67	52	43	66	28~32	31~37
破断伸び	%	10	6	4	2	2	14~17	8~13
アイゼン衝撃強度 (リサ付)	J/m	49	57	110	23	25	32~43	21~75
熱変形温度 (1.82MPa)	°C	53	85	—	113	138	60~65	107~121
セルフカーリング性	—	◎	○	○	×	×	◎	◎

まり、架橋がさらに進行するため硬化物の弾性率や耐熱性が向上する。硬化樹脂の耐熱性の指標の一つにガラス転移温度(T_g)を挙げる事ができる。図5ではSCR740を用いて作成した造形物を加熱処理した場合の T_g の推移を示した。SCR740は加熱処理無しでも122°Cの T_g を有するが、加熱処理をする事で更に T_g が向上する事がわかる。SCR740は加熱処理を施す事で高温での使用条件にも耐えることのできる優れた耐熱性を発現する。

5 光造形技術の展開

前述の如くエポキシ系樹脂はその欠点である感度の低さと脆さを克服し、造形速度の速さと造形精度、機械的強度を兼ね備える事ができるようになり、現在では光造形用樹脂の主流となっている。光造形は短時間で複雑な形状を成形できる特徴と、飛躍的に改善された樹脂の機械的強度を生かして、単なる形状確認から機能確認に用途を広げてきた。光造形技術の可能性を追求して更に部品の少ロット生産、セミ量産にも適用したいと考えるのは自然な展開である。

光造形は一個毎の生産になるので、同一形状の物を複数個生産する用途には不利である。大量生産が目的であるなら金型を作成して射出成形する方がコスト的にも時間的にも有利である。しかし少ロット生産、セミ量産となると金型作成コストや費用が大きな問題となってくる。そこで光造形技術を使って短期間で金型(樹脂型)を作成し、これを用いて射出成形品を作成する発想が生まれた。

樹脂型作成は製品のCADデータを反転し、樹脂型のパーティション面やスプルー、ランナー、ゲート、突出しビジ等の情報をコンピュータ上で任意に設定してやれば、後は通常の光造形と何ら変わらない操作で作成することができる。樹脂型作成用の樹脂には高温の溶融樹脂が高圧で射出された際にも耐えられる耐熱性と強度の高さが要求される。そこで弊社ではエポキシ系樹脂をベースとし、無機フィラーを充填する事で耐熱性と強度を兼ね備えた樹脂型作成用樹脂であるSCR802を用意している⁹⁾。

光造形で作成した樹脂型を射出成形用途に用いる際に必要な特性は耐熱性と強度のみではない。造形面の面粗度が悪ければ射出成形したプラスチック成形品の表面も荒れてしまう。SCR802は無機フィラーを充填したエポキシ系樹脂であるが、エポキシ基のカチオン硬化を用いる事で表面

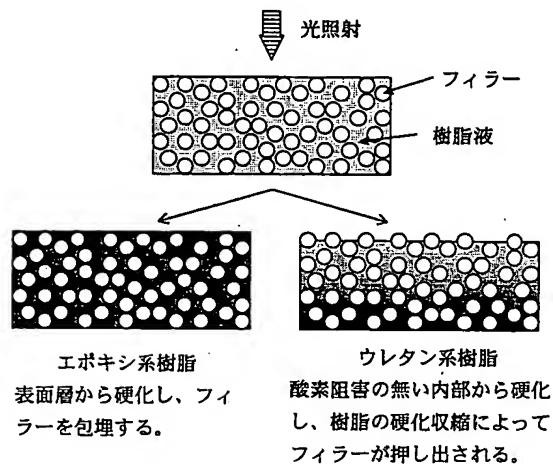


図6 樹脂種による樹脂型表面荒れの差異発生メカニズム

の平滑さを実現できる。図6にエポキシ系樹脂とウレタン系樹脂を用いたときの樹脂型表面の形状差を模式的に示した。ウレタン系樹脂のようにラジカル重合を用いた場合、硬化表面は酸素阻害を受けて硬化が進行せず、酸素阻害を受けない内部から硬化が進行する。硬化の進行に伴って樹脂は硬化収縮し、フィラーが最表面に押し出されるため表面が荒れる。一方、エポキシ系樹脂の場合は硬化時に酸素阻害を受ける事は無く表面でも硬化が進行する。表面に硬化層があるため、フィラーは樹脂層内部に留められ、硬化の進行に伴ってフィラーが押し出される事は無い。実際、ウレタン系で設計した場合の表面粗さは約±20μmであったが、エポキシ系樹脂を用いて設計した場合には±5μmにまで平滑度を向上できた。

SCR802で作成した樹脂型を用いてABS、PP、PSの如き汎用プラスチックはもとより、GFナイロン、PPS、PC等のエンプラさえも成形できることが確認されている。

6 終わりに

光造形技術は部品設計のCAD化に伴い広く一般に用いられるようになった。光造形機、コンピューターソフトや造形のノウハウももちろん大きな要因であったが、光造形用樹脂の特性が飛躍的に改善された事が適用範囲を広げている。光造形用樹脂は主にエポキシ樹脂の欠点と利点を十分に把握し、その特性を利用、改善あるいは逆手にとって応用する事でユニークな特徴を発揮できるようになった。

今後も光造形用樹脂は進化を続けるだろうが、その進化の推進力は樹脂に対する化学的、物理的洞察力であることに変化は無い。

参考文献

- 1) 特開昭56-144478
- 2) 高瀬英明、渡辺毅、宇加地孝志、第46回ネットワークポリマー講演会要旨集、127-132、10/31-11/1、関西大学（1996）
- 3) J. V. Crivello, Radiation Curing Workshop, ACS Meeting, Dallas, April (1989)
- 4) J. V. Crivello, WO9630182
- 5) H. Sasaki and A. Kuriyama, RadTech Asia '93, 93-98 (1993)
- 6) T. Yamamura, T. Watanabe, E. Tagami, T. Ukachi, RadTech Asia '97, Nov. 4-7, Yokohama, Proc. 598-601 (1997)
- 7) S. P. Pappas, "UV Curing : Science & Technology", Chapter 2, Technology Marketing Corp., Norwalk, CT (1980)
- 8) J. V. Crivello, D. A. Conion, D. R. Olson, K. K. Webb, J. of Radiation curing 13 (4), 3 (1986)
- 9) T. Yamamura, T. Tanabe, T. Ukachi, K. Morohoshi, RadTech 2000 Technical Proceedings, 427-438 (2000)

用語解説

シリコンラバ
シリコンラバは、主にシリコンゴムの一種で、主に電子機器の保護材として使用される。主に環境の環境下で柔軟性を保つため、シリコンラバが用いられる。

役立つ情報

学会・研究会
学会・研究会は、主に技術的な議論や情報交換のための会合である。主に電子機器の開発や製造工程における技術的な議論や情報交換のための会合である。

★書籍のご案内★

最新の超精密加工・成形技術と部品化プロセス技術
<監修> 埼玉大学 河西敏雄 土肥俊郎

■発刊 2001年7月
■体裁 A4判 349頁
■定価 8,200円+税

第1章 最新の機能性材料とデバイス化部品の動向

第1節 機能性材料と動向
第2節 デバイス化部品の動向

第2章 超精密加工と成形加工の必要性

第1節 超精密加工技術の概要
第2節 成形加工技術の概要

第3章 超精密加工の基礎

第1節 超精密切削技術 第2節 超精密研磨技術
第3節 超精密研磨技術 第4節 ドライエッティング
第5節 ウエットエッティング 第6節 特殊加工技術

第4章 製膜成形加工技術の基礎

第1節 湿式めっき技術 第2節 蒸着技術
第3節 CVD技術／半導体用と光学用
第4節 イオン注入剤
第5節 ウエハ貼り合わせによる薄膜形成技術
第6節 イオンプレーティング

第5章 マイクロ除去・付加複合加工技術の基礎

第1節 超精密加工技術
第2節 プラズマエッティング技術
第3節 マイクロファブリケーション技術

第6章 精密ウエット洗浄とその評価技術の基礎

第1節 ウエット洗浄の物理化学
第2節 洗浄表面の評価法

第7章 オプトメカトロニクス部品化プロセスへの応用

第1節 光部品
第2節 磁気記録部品-磁気ディスク／磁気ヘッド
第3節 半導体部品 第4節 その他の部品

第8章 半導体製造工程における欠陥検査の実態と課題

第9章 オプトメカトロニクス部品の今後の課題と将来展望

■問い合わせ先：(株)技術情報協会 TEL:03-5436-7744
■その他については <http://www.gijutu.co.jp> をご覧下さい

カチオン硬化技術の工業展開

UVカチオン重合の剥離紙用コーティング剤への応用

Application of UV cationic polymerization to the coating agent for Release papers

大山洋司 荒川化学工業(株) 研究部 主任

〒538-0053 大阪市鶴見区鶴見1-1-9号, Tel 06-6939-1321, Fax 06-6939-2541

1 はじめに

弊社は、フランスのローディア社と共同で、剥離紙用シリコーン樹脂「シリコリース」の日本国内での開発と販売を行っている。ここでは、近年注目を集めているUVカチオン重合型剥離紙用シリコーンの技術について述べる。

2 シリコーンについて

シリコーンとは、-Si-O-Si-結合(シロキサン結合)の無機質を骨格として、ケイ素原子上にメチル基やフェニル基といった有機性の基を持っているポリオルガノシロキサンの総称で、天然には存在せず、人工的に合成されるものである。

シリコーンは、この特異的な化学構造により、以下の特長を有している。

①シロキサン結合の結合エネルギーが大きいため、耐熱性、耐候性が良好である。

②分子間力が弱いため表面張力が小さく、離型性、消泡性、撥水性、柔軟性に優れる。

③分子の立体構造に由来して、ガス透過性が大きい、圧縮率が大きい、粘度の温度依存性が比較的小さい。

これらの特性を活かして、建築土木分野、電子・電子材料分野、機械自動車分野、食品医療分野など様々な分野で、オイル、レジン、ゴムなど多彩な製品形態で使用されている。

その用途のひとつが剥離紙用の剥離コーティング剤である。ラベルやシールなどの粘着製品の粘着剤保護層として働く剥離紙は、高度な離型性(各製品用途にあった剥離性能)が要求される。シリコーンは、その要求品質を満たす

最適の塗工材料として重用されている。

3 剥離用シリコーンの動向

剥離紙用シリコーンの国内での使用量は、約2,000トン/年(固体分換算)、金額ベースで35億円/年と推測されている。

剥離紙用シリコーンには、その製品形態により、トルエンやキシレンなどの有機溶剤で希釈して使用するソルベント系、溶剤を使用しない100%シリコーンのソルベントレス系、水で希釈して使用するエマルジョン系に分類される(表1)。

剥離紙用シリコーン樹脂は1980年には全世界で、ほぼ100%ソルベント系が使用されていたが、環境問題や安全性に対する意識の高まりにより、欧米を中心に脱溶剤化が促進され、ソルベントレス系への移行が進んでいる。このような世界的な流れの中において、日本でも脱溶剤化が進

表1 剥離紙用シリコーン製品別特徴

シリコーン種類	ソルベントレス系		ソルベント系	
	熱硬化型	UV硬化型	熱硬化型	
硬化機構	付加反応	カチオン重合	付加反応	縮合反応
	100%	100%	2~15%	2~15%
塗工性	○	○	○	○
硬化性	○	○	○	△
剥離性能	○	○	○	○
生産性	○	○	△	×
省エネ性	○	○	○	△
安全性	○	○	×	×
設備投資	○	○	○	○

められ、ソルベントレスの使用比率が急速に高まってきている。

また、シリコーンの硬化機構による分類では、熱硬化型とUV硬化型に大別できる。剥離紙及びラベルメーカーでは、各種シリコーンを加工工程、用途、及び基材の種類などによって、それぞれの特徴を活かして使い分けしている。

現在使用されている剥離紙用シリコーンとしては、熱硬化型（白金触媒による付加反応）が一般的であるが、UV硬化型のカチオン重合系が、近年急速に普及してきている。

4 UVカチオン重合型シリコーンの特長

UV硬化型シリコーンは熱硬化型と比較して、①乾燥設備が不要で生産性が高く省スペース化も図れる、②プラスチックフィルムや感熱紙のような耐熱性の乏しい基材へも塗工が可能になる、という特長があり、注目を浴びている。

このUV硬化型も更に硬化機構により、①カチオン重合型、②ラジカル重合型、③ラジカル付加型、④白金付加型、と4つの反応形式に分類されている。この4種のなかでもカチオン重合型は、最も新しく開発されたものであるが、ラジカル重合型と比較して、次のような特長があり、使用比率が高まっている。

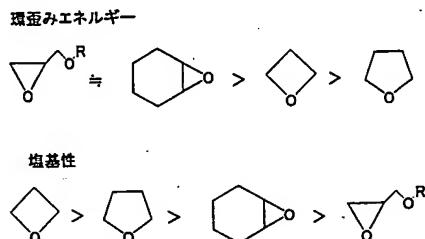


図2 環員数の異なる環状エーテルの反応性

- 重合後の硬化収縮が少なく、基材への密着性が良い。
- 酸素による重合阻害を受けないため製造工程の窒素バージが不要である。

弊社のUVカチオン重合型シリコーンでは、ポリジメチルシロキサン中に官能基としてエポキシ基を導入し、それに、新しいタイプのカチオン重合開始剤を配合する商品設計となっている。

この反応は、UV照射によりカチオン重合開始剤が分解してルイス酸を発生させ、このルイス酸がエポキシ基を開環重合させることにより進行していく（図1）。

弊社で用いているエポキシ変性シリコーンは、反応性を高めるため脂環式のエポキシ基を導入している。脂環式エポキシはグリシジルエーテル型のエポキシと比較すると反応性が高いといえる（図2）。

カチオン重合型開始剤は、従来アンチモン系の重合開始剤が使われていたが、硬化性や安全性に問題があり、最近それらの問題点を克服した画期的な開始剤の開発に成功した。この開始剤の化学構造はジフェニルヨードニウムとテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートアニオンのコンプレックス（図3）であり、以下の特長を有している。

- アニオン配位種の立体的な構造の歪みにより、分解速度が速く高速キュア性が得られる（図4）。
- 水分に対して安定であり、年間を通じ安定した操業性が得られる。また、湿気を含み易い紙基材でも安定して塗工できる。

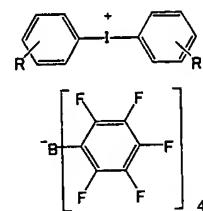


図3 ホウ素系UVカチオン重合開始剤の構造

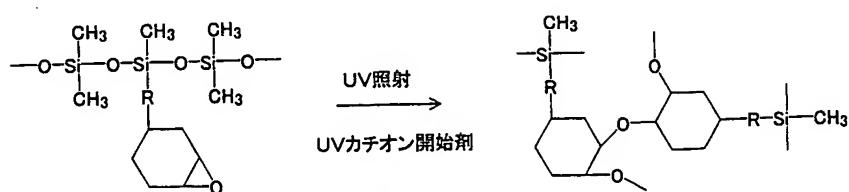


図1 UVカチオン重合型シリコーンの化学反応式

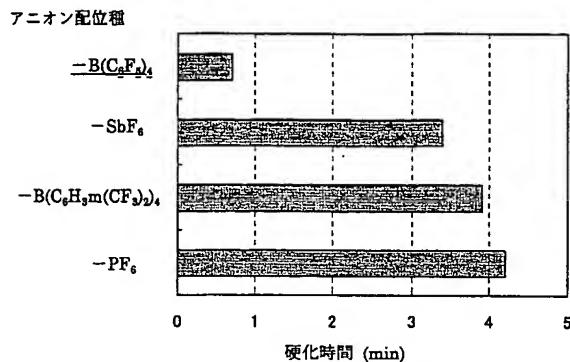


図4 UVカチオン開始剤におけるアニオン配位種の構造と反応性
エポキシ：ビスフェノールAエポキシ樹脂
カチオン種：ヨードニウム塩系
開始剤添加量：UVカチオン開始剤(0.4%), 光増感剤(0.8%)
測定装置：Vibrating Needle Curemeter (RAPRA社製)

- シリコーンとの相溶性に優れる。
- 劇毒物取締法に該当せず、安全性が高い(FDA認可)。

以上のように、反応性の高いエポキシ変性シリコーンと、新規カチオン重合開始剤を組み合わせることによって、実用化可能な分野が大きく広がり、フィルム基材だけでなく、ライナーレスタイル、感熱紙ラベルの表面処理のような熱履歴を嫌う紙基材用途などへの展開を可能にした。

5 UVカチオン重合型シリコーンの製品構成

弊社のUVカチオン重合型シリコーンの製品群について、簡単に説明する(表2)。シリコーンの塗工方式によって望まれる製品粘度が異なるため、主剤であるエポキシ変性シリコーンとして粘度が異なる「POLY200」と「POLY201」の2種類を用意している。また、剥離強度のコントロールができる巾を広げ多様なユーザーニーズに応えられるように、軽剥離用、重剥離用の剥離力コントロール剤も用意している。このような成分の組み合わせ(種類の選択と配合量)によって、ユーザーが要望する剥離性能に適した処方に組み立てていく。弊社の剥離力コントロール剤は、軽剥離用、重剥離用の両方とも、反応性タイプであるため未反応物の粘着剤への移行による粘着性能の低下を防止できるものになっている。

これらの各剥離性能における配合例と、その剥離特性をまとめた(表3、表4)。

表2 剥離紙用シリコーン製品別代表値

製品名	粘度 (mPa·s/25°C)	有効成分
シリコリース UV POLY 200	主剤	300
シリコリース UV POLY 201	主剤	5000
シリコリース UV RCA 200	軽剥離力 コントロール剤	750
シリコリース UV RCA 250	重剥離力 コントロール剤	3000
シリコリース UV CATA 211	UVカチオン 開始剤	—
		18%

表3 剥離紙用シリコーン配合例

	POLY200 POLY201	RCA200	RCA250	CATA211
軽剥離処方	95~80	5~20	—	5.0 (2.5~7.5)
中剥離処方	100	—	—	5.0 (2.5~7.5)
重剥離処方	80~0	—	20~100	5.0 (2.5~7.5)

弊社UVカチオン重合型シリコーンは反応性が良好であるため、剥離力の経日変化も小さく、安定した剥離性能を実現している。

6 ラベルの高機能化への対応

近年、ラベル業界においても省資源化対策として、廃棄物の少ないラベル、すなわち剥離紙を使用しないライナーレスタイルラベルや2層ラベルといった高機能化が進んでいる。ライナーレスタイルラベル、2層ラベルともに、印刷後に剥離コーティング剤を塗工硬化したラベルを巻き取る、あるいは重ね合わせることによって、ラベル自体が粘着剤保護層(支持体)を兼ねる構造になっている。

UVカチオン重合型シリコーンは、前述のように乾燥設備や窒素バージ設備が不要なことから、UV印刷機での使用が可能となり、ライナーレスタイルラベル、2層ラベルを容易につくることができる。このことから、UV印刷機を用いてラベルを製造しているユーザーにおいて、UV硬化型シリコーンの使用が広がりつつある。

実際にUVカチオン重合型シリコーンを使用していく際に留意すべき点として、インキや基材中のカチオン重合

表4 代表的なシリコーン処方と剥離性能

軽剥離処方: POLY200/RCA200/CATA211 = 95/5/5

中剥離処方: POLY200/CATA211 = 100/5

重剥離処方: POLY200/RCA250/CATA211 = 80/20/5

処方	保存環境	粘着剤(BPW-5526) ラベル経時剥離力 (N/50mm)							
		低速剥離(0.3m/min)				高速剥離(60m/min)			
		1日後	7日後	14日後	30日後	1日後	7日後	14日後	30日後
軽剥離処方	25°C	0.12	0.11	0.12	0.12	0.34	0.35	0.34	0.34
	50°C	0.12	0.11	0.12	0.15	0.33	0.34	0.36	0.44
中剥離処方	25°C	0.21	0.20	0.22	0.19	0.28	0.28	0.29	0.28
	50°C	0.20	0.19	0.19	0.22	0.29	0.28	0.31	0.34
重剥離処方	25°C	0.59	0.61	0.64	0.66	0.53	0.57	0.57	0.56
	50°C	0.74	0.83	0.83	0.83	0.52	0.52	0.58	0.63

阻害物質の存在がある。UV カチオン重合型は、重合開始時及び重合進行に際して、酸が関与しているため、塩基性物質やアミン化合物は重合阻害の原因となる。そのため、インキや基材中に含有される各種添加剤などに、このような塩基性物質が存在しないか注意を払う必要がある。

そこで、弊社は塗工面からの重合阻害を受けなくするために、新たに UV 硬化型樹脂であるアンダーコート剤(ビームセット AQ-7 H)も展開している。このアンダーコート剤を使用することで、基材や UV インキの種類に関係なく、シリコーンを使用することが可能になった。(表5、表6)

7 まとめ

脱溶剤化などの環境に対する意識の高まり、省資源化への対応が求められている中で、カチオン重合系 UV 硬化シリコーンに寄せられる期待は大きい。特に弊社光開始剤は反応性が高く、且つ劇毒物取締法に該当せず安全性が高いために適用用途が広い。今後も更なる技術向上に努めユーザーの期待に答えていきたい。

参考文献

- 1) 伊藤邦雄; シリコーンハンドブック, 日刊工業新聞社 (1990)
- 2) 谷奥; 第63回ラドテック研究会講演要旨集, P32 (1999)
- 3) 佐々木; Polyfie, P44, 3, (1997)
- 4) S. R. KERR III;
- Adhesives Age, 39, 8, 26-32 (1996)

表5 シリコーンの硬化に与えるUVインキの影響とアンダーコート剤の効果

シリコーン処方: POLY200/RCA200/CATA211=95/5/5

インキ 種類	AQ-7 H 塗工	シリコーン 硬化状態	シリコーン密着性	
			1日後	10日後
印刷せず	無	○	○	△
インキ A	無	○	○	△
	無	△	×	×
インキ B	有	○	○	○

基材: PET フィルム

表6 シリコーンの硬化に与える基材の影響とアンダーコート剤の効果

シリコーン処方: POLY200/RCA200/CATA211=95/5/5

基材	AQ-7 H 塗工	シリコーン 硬化状態	シリコーン密着性	
			1日後	10日後
PET-A	無	○	○	△
PET-B	無	△	△	×
	有	○	○	○
OPP-A	無	○	○	×
OPP-B	無	×	—	—
コート紙	無	○	○	○
ユボ	無	○	×	×
	有	○	○	○

フィルムコーティングへの応用

足利一男, 萩田 喬 マツイカガク(株)

〒612-8374 京都市伏見区治部町18, Tel 075-611-0231, Fax 075-612-8879

1 はじめに

1960年代半ばにジアゾニウム塩開始による光カチオン重合が報告され¹⁾、従来からの光開始によるラジカル重合に加え、光重合形式の多様化の可能性が示唆された。実際の応用面では、1970年代半ばに熱的に安定なヨードニウム塩²⁾やスルフォニウム塩³⁾が開発されて以来、今日では、エポキシ樹脂系の重合の重要な硬化形式の一つとなっている。しかしながら、当初、応用分野では、光カチオン硬化は、光ラジカル硬化に対抗する単なる硬化形式の一つと位置づけられていたように思われる。さらに、原材料として使用可能なポリマーやモノマー、開始剤もラジカル系と比較すると種類が非常に限られ、それらの価格も（ラジカル系と比べると）かなり高価であったため、光カチオン硬化は、特殊な応用分野を除き、あまり一般的な硬化形式としては普及しなかった。

しかしながら近年、開始剤や増感剤そしてカチオン反応性モノマー類が以前に比べ充実し、また、従来は熱硬化系に用いられてきた樹脂系やモノマー系も光硬化系のフォーミュレーションに取り入れられるようになり、材料面の幅も当初と比べると広がってきた。機能の発現の面からは、従来光カチオン硬化系の弱点とされていた特性をも積極的に利用し、光カチオン硬化系によってのみ発現しうる機能を有するユニークな応用例も現れてきた。本稿では、このような光カチオン硬化系の特長を述べるとともに、弊社におけるフィルムコーティングへの応用に対する取り組みの一端を紹介したい。

2 光カチオン重合系の特長と フォーミュレーション・アプローチ

表1 に光硬化系における光カチオン重合の一般的傾向

表1 光硬化系における光カチオン重合と光ラジカル重合の一般的傾向

項目	カチオン重合	ラジカル重合
重合性	酸素による硬化阻害なし	酸素による硬化阻害あり
	塩基性化合物による硬化阻害あり	塩基性化合物による硬化阻害なし
	湿度依存性あり	湿度依存性なし
	重合速度はラジカル系より遅い	重合速度は速い
	高分子量化には不適	高分子量化が可能
	重合速度の温度依存性が顕著	重合速度の温度依存性は少ない
	後重合あり	後重合なし
硬化物性	硬度は劣る傾向	硬度は比較的堅い傾向
	加工性は良い傾向	加工性は劣る傾向
	硬化収縮は少ない傾向	硬化収縮は大きい傾向
	基材に対する密着性は良い傾向	基材に対する密着性は劣る傾向
	耐薬品性は劣る傾向	耐薬品性は良い傾向
	耐水性は劣る傾向	耐水性は良い傾向

をラジカル重合系と対比する形でまとめてみた。光カチオン重合はイオン重合であるため、その重合性は対アニオンの影響を大きく受ける。重合の生長は、この対アニオンの拡散を伴うため、一般的な硬化系では、架橋ドメインサイズの大きな硬化塗膜を得るのは困難である。従って、架橋ドメインのサイズに起因する硬化塗膜の硬度発現や耐薬品性等の発現には、光ラジカル硬化系と比べると不利である。しかしながら、この架橋ドメインのサイズが大きく成長しにくい特徴を利用することにより、光ラジカル硬化系では発現しないようなユニークな硬化膜特性を発現させることができるとなる。

光カチオン重合系のもうひとつの大きな特徴として、一種類の重合開始種（通常はプロトン酸 H^+ ）から2系統の重合形式が進行できることである。ひとつは、ビニルエーテル系の重合に代表される、ラジカル重合と同様な付加重合であり、もうひとつはエポキシ化合物やオキセタン化合物に代表される環状エーテル化合物にみられるような開環重合である。ビニルエーテル系の付加重合は、カルボニウムカチオンにて進行し、環状エーテル化合物はオキソニウムカチオンにより開環重合が進行する。従って、この二種類の重合では、ポリマー生長末端の活性種が異なるため、互いの化合物が共重合する可能性は低い。しかしながら、ビニルエーテル系化合物の重合速度は、一般的に環状エーテル系化合物の開環重合の速度に比べ速く、また低粘度な化合物が多いため、反応性希釈剤として有効に利用できる。また、後述するように、ビニルエーテルの生長末端のカルボニウムカチオンを連鎖移動させることにより、環状エーテル化合物系の開環重合と共存させることができ、フォーミュレーション技術の立場からは、非常に興味深い反応系を設計することができる。表2にカチオン系モノマーとして一般的に用いられるビニルエーテル系化合物と環状エーテル系化合物の重合の特徴をまとめた。ビニルエーテル系の化合物の問題点としては、特有な臭気を有する化合物が多く、臭気が特に意識される応用分野には使用

しにくい点と、反応面からは、ビニルエーテル系化合物の付加重合は、高温下では生長末端カルボニウムカチオンが連鎖移動し、あまり高分子量のポリマーが得られない点である。一方、環状エーテル系化合物の多くは、臭気はマイルドであり、開環重合の生長反応速度もビニルエーテル系とは異なり、高温下では加速される。このような相反する生長反応速度の温度依存性を示す反応系を同一フォーミュレーション内に取り込むことができるのも光カチオン硬化系の大きな特徴であるといえる。

光カチオン硬化系のフォーミュレーション技術の特徴的な手法として、アルコール水酸基（OH基）をカチオン性反応基として利用する点が挙げられる。前述したように、環状エーテル化合物のオキソニウムカチオンによる重合生長速度は、カウンターアニオンの種類にも依存するが、あまり速くなく、硬化塗膜の架橋密度もあがりにくい。ところが、ポリマー生長末端の活性種のアルコールOH基に対する攻撃速度は、環状エーテルに対する攻撃速度よりも速い。ポリマー末端の生長種がOHを攻撃することにより、ポリマーの生長は停止するが、同時に末端活性種の連鎖移動反応により、新たに H^+ が発生し重合が開始する。光カチオン硬化系においても、このようにして架橋密度を上げることが技術的には可能である。また、ポリマーがあまり高分子量化しないので、架橋ドメインのサイズのあまり大きくない三次元架橋構造を形成することができる。このような概念に基づき、光カチオン硬化系特有の物性を有するコーティング材料を設計することができる。

光カチオン硬化系の特徴的な現象に、後硬化（ポストキュア）という現象がある。光カチオン重合では、光照射後も、ポリマー生長末端のカチオン活性種が生長反応を続ける。そのため硬化塗膜の物性は、照射直後とある時間経過した後では、相当異なる場合がよく見受けられる。この後硬化をフォーミュレーション上でコントロールする手法を確立することも、光カチオン硬化系を扱う上で非常に重要な課題となっている。後硬化をコントロールする具体的

表2 カチオン重合性モノマーの特徴

	ビニルエーテル系化合物	環状エーテル系化合物
硬化速度	比較的早い	比較的遅い
重合形式	付加重合	開環重合
重合活性種	カルボニウムカチオン	オキソニウムカチオン
温度依存性	高温下で末端活性種が連鎖移動	高温下で重合促進

なフォーミュレーション上の手法として、前述したようなアルコール系の化合物を使ってカチオン生長末端のカチオンを鎖鎖移動させる方法や、少量の塩基性化合物（例えばアミン系化合物など）を添加してカチオン生長種の濃度の適性化をはかる方法などが考えられる。

3 フィルムコーティングへの応用

弊社では、上記のような光カチオン硬化系の特徴を生かした様々なコーティング材料やインキを開発している。ターゲットとしている基材としては、金属材料、セラミック、プラスチックフィルムなどを取り上げ開発を進めているが、本稿では特に、フィルムコーティング分野への応用について述べる。その中でも、比較的厚膜塗工するハードコート剤的な応用例と薄膜塗工により易接着層を形成するアンカーコート剤的な応用例について紹介したい。

3.1 ハードコート剤への応用

プラスチックフィルム用のUV硬化型ハードコート剤としては、硬度発現のため光ラジカル硬化型が一般的に良く用いられている。ところが、光ラジカル硬化系では、比較的簡単に硬度の発現は可能となるが、その反面、硬化収縮によるカールの発生や、硬化塗膜が堅脆くなり加工性に劣る、といったような実際の応用面では不利になる特性も同時に発現する。一方、光カチオン硬化系のハードコート剤は、硬度の発現こそ光ラジカル硬化系には及ばないが、光ラジカル硬化系の宿命とも考えられる上記の欠点を

カバーする特性を発現させることができる。これらの光カチオン硬化系の特性を生かした応用例として、特に加工性を重視したハードコート剤である伸張性ハードコート剤、ならびにカールフリーのハードコート剤としての応用例として、光学材料用ハードコート剤について紹介する。

伸張性ハードコート剤は、PETやPPフィルムを対象基材として開発したもので、耐摩耗性に優れかつ基材との密着性を保持したまま100%以上の伸びを示すハードコート剤である。以下に、基本的なフォーミュレーションの設計概念を述べる。硬化塗膜の硬度は、図1に示すような剛直なビスフェノールA骨格を有するエポキシオリゴマーをベースとして用い、さらに多官能エポキシモノマーを系内に加え架橋密度を上昇させることにより発現する。その際、架橋ドメインサイズがあまり大きくならないように重合度をコントロールすることが、硬化塗膜に伸びや加工性を発現させるための重要なポイントとなる。塗膜の伸びは、比較的Tgの低いポリオールを系内に添加することにより発現させることができる。図2にポリオールの添加量に対する硬化塗膜の諸物性の変化を示した。この図より、硬化塗膜の硬度ならびに耐薬品性は、系内のポリオール濃度の増加にともない低下し、塗膜伸張性は、ポリオール濃度の増加にともない増大するのが判る。最終的なフォーミュレーションは、硬度と伸びのバランスをとることにより設定される。このようなハードコートを施されたプラスチックフィルムは、家具や建材、その他表面構造の複雑な形状物の表面ラミネート材料などへの応用が期待される。

光学用途、特にディスプレイ内層関係に使用されるコーティングフィルムは、硬化収縮によるフィルムのカールが

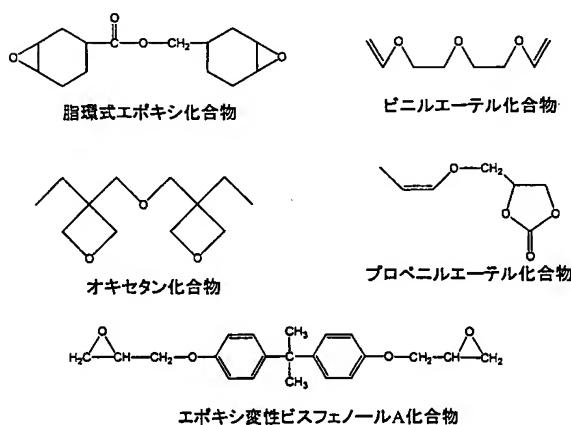


図1 カチオン反応性モノマー

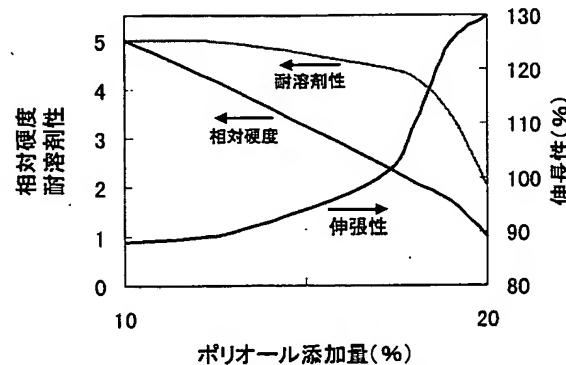


図2 ポリオール添加による硬化塗膜の物性変化

ない状態が必須条件とされる。カールがないことで光の収差をできるだけ少なくし、画面に均一な輝度を与えることが重要であるとともに、何層もの光学フィルムを重ね合わせられるディスプレイでは、物理的な要求からもカールフリーのコーティング材料が要求される。コーティングフィルムに対する要求物性としては、ディスプレイ材料では、フィルム表面の傷が表示欠陥と認識されるため、耐傷付き性が良好であることが非常に重要である。また、塗膜自身の耐傷付き性に優れているのと同時に、傷付きに非常に敏感な他の内層光学フィルムを傷付けないような表面硬度の発現が必要不可欠となる。後工程にあるシートの打ち抜き加工工程では、クラックが生じず密着性も保持しなければならない。このような塗膜の要求物性を発現する硬化システムとしても、光カチオン硬化系は有効な手段であると考えられる。フォーミュレーションとしては、単に架橋密度をあげて硬化塗膜の硬度を発現させるというアプローチではなく、どちらかというと塗膜に弾性を発現させ、傷を吸収させるような設計を心がけた。すなわち、前述したハドコートと同様に架橋密度を上げると同時に、より弾性に富んだ骨格構造を有するポリオールをベースレジンとして採用することにより硬度と弾性の発現のバランスをとった。

3.2 アンカーコート剤への応用

光カチオン硬化系の特長として、酸素による硬化阻害がないということは、周知の事実であるが、この特長は、薄膜コーティングの際により顕著に現れる。光カチオン硬化系で薄膜塗工用のコーティング剤を設計することにより、酸素による硬化阻害のない高速塗工が可能となる。ここでは、光カチオン硬化系の薄膜塗工の具体例として、アンカーコート剤について述べる。アンカーコート剤としての応用は、光カチオン硬化系の特長である基材に対する密着性の良さ（極性の高いガラスや金属の基材から極性の低いポリエチレンやポリプロピレンフィルムまで）を存分に発揮できる応用分野であり、光カチオン硬化系の特長を如実に反映できる応用分野であるといえる。以下に、UV硬化型シリコーン用アンカーコート剤ならびにPVA（ポリビニアルコール）フィルム用アンカーコート剤の応用例を述べる。

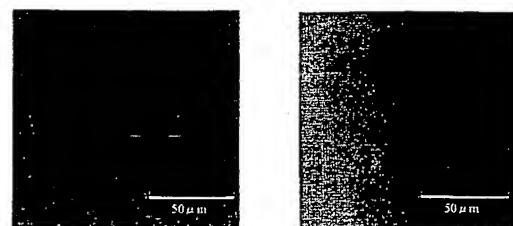
現在市場に出回っているUV硬化型シリコーン・コーティング剤のほとんどは、光カチオン重合により硬化塗膜を形成するものである。これらのシリコーンコート剤は、

ポリスチレンフィルムやポリプロピレンフィルムなどには、比較的良好な密着性を示すが、PETフィルムには密着せず、UV照射後フィルム表面からシリコーン硬化塗膜が脱離する。汎用フィルムであるPETフィルムにシリコーンを密着可能にすることにより、フィルムセパレーターの世界がさらに広げられることが期待できる。

UV硬化型シリコーンに対する密着性の発現の基本的アプローチとしては、PETフィルム表面に塗工されたアンカーアル化塗膜の表面に、できるだけ多くUV硬化型シリコーンの重合生長末端のアタックサイトを形成することである。これにより、シリコーン生長末端は、直接アンカーアル化塗膜表面のカチオン反応性基を攻撃し、シリコーン層は基材に対し強い密着性を発現する。また、通常のシリコーンコートでは、塗工厚が～0.2μmと非常に薄いため、シリコーン塗膜の耐傷付き性は、アンカーコート膜の耐傷付き性に大きく影響される。従って、アンカーコート剤の機能としては、良好な密着性の発現と同時に良好な耐傷付き性も要求される。図3にアンカーアル化塗膜の耐傷付き性改良前後のシリコーン硬化塗膜の傷付きによる脱離の状態（原子間力顯微鏡写真）を示した。これらの写真からも分かるように、アンカーアル化塗膜表面の耐傷付き性を良好にすることにより、より高機能なPETフィルムセパレーターの製造が可能となる。表3にアンカーコートしたPETフィルム上でのシリコーン硬化膜の代表特性値を示した。

PVAフィルムは、光学用途や包装材用途として幅広く使用されているが、フィルム表面の極性が非常に高く、アクリル樹脂系のインキやコーティング剤は、全く密着しない。しかしながら、光カチオン硬化系のアンカーコート剤により、PVAフィルム表面を易接着処理することにより、これらのインキやコーティング剤の密着が可能となる。

光カチオン硬化系でアンカーコート剤をフォーミュレー



傷つきによる硬化塗膜の脱離状態 アンカーアル化剤の耐傷性改良後の硬化膜表面

図3 シリコーン硬化塗膜に対するアンカーアル化剤の影響

表3 アンカーコートされたPETフィルム上の離型用シリコーン硬化塗膜の代表特性値

試験項目	シリコーン硬化膜特性
ラブオフテスト	脱落なし・疊りなし
残留接着率	92.0%
剥離力	2.4g/25mm
背面剥離強度	90.9%

• シリコーン
配合組成 GE 東芝シリコーン樹脂 TPR6500/UV9380C/h-hexane=100/3/830
(乾燥後塗布量0.3g/m²)
乾燥条件 80°C 1 min
UV 照射 フュージョン社製 H バルブ 240W/cm² コンベア速度: 30m/min
• 残留接着率 日東31B テープ (張り合わせ発生25°C 20hr)
• 剥離力試験 剥離速度: 300mm/min 剥離幅: 25mm
• 背面剥離力 日東31B テープ (張り合わせ発生25°C 20hr)
日東31B テープ (張り合わせ発生25°C 20hr)

トすることにより、PVAフィルム表面のOH基をカチオン反応サイトとして利用できる。アンカーコート剤のカチオン生長末端が、直接基材のPVAフィルム表面のOH基を攻撃することにより、PVAフィルムとアンカーコート層の間の強力な密着性を確保できる。このような技術的アプローチでアンカーコート剤を開発し、PVAフィルム上のUV硬化型インキによる印刷やハードコート層の密着性の発現を可能にした。

4 今後の展望と課題

本稿では、光カチオン硬化系のフィルムコーティングへの応用に関して、弊社における取り組みの一端を紹介した。光ラジカル硬化系と比較して、光カチオン硬化系の弱点と思われるがちな特徴を、逆に長所として生かすことも可能であり、今後もさらに光カチオン硬化系の応用分野が広がりを見せることを期待したい。光カチオン硬化系の材料面では、少しずつはあるが、その種類も広がりを見せ始めてきたように思われる。従来は、光カチオン硬化系では、光ラジカル硬化系で発現するような高硬度な硬化塗膜を形成することは、困難であるとされてきたが、近年この問題を解決する、絶対的な硬度の発現が可能な新規カチオン重合性モノマーが紹介された⁶。今後も、このような機能の発現を目指した樹脂材料の開発が望まれる。光重合開始剤や増感剤に関する、各メーカーから優れた特性を有するものが紹介され、以前に比べると、種類の充実がみられる。カチオン重合のようなイオン重合では、対アニオンが、ポリマーの生長速度の大きな支配因子である。ポリマーの生

長速度をコントロールすることが、光重合開始剤の対アニオンの選択により可能になるならば、フォーミュレーション技術の立場からは、光硬化系を設計する上で非常に興味深いアプローチをとれることとなる。このような見地から、カチオン重合性樹脂系に良好な溶解性を示し、ポリマーの生長速度も速く、かつ安全性に優れた、新たな対アニオン構造をもつ新規な光重合開始剤の出現が切望される。

文 献

- 1) J. J. Licari, W. Crepeau, P. C. Crepeau, *U. S. Patent*, 3205257 (1965)
; C. A. 17368a (1965)
- 2) J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *J. Polym. Sci. Symposium*, No. 56, 383 (1976)
- 3) J. W. Knapczyk, W. E. McEwen, *J. Org. Chem.*, 35, 2539 (1970)
- 4) 佐々木裕, 第10回ポリマー材料フォーラム講演要旨集, 高分子学会, 79 (2001)

役立つ情報



レジストへの応用

横島 実 日本化薬(株) 機能材研究所 開発第1グループリーダー

〒115-0042 東京都北区志茂3-26-8, Tel 03-3598-5024, Fax 03-3598-5431

1 はじめに

今日、紫外線硬化型樹脂は広く普及し多くの応用分野に使用され先端技術の分野では必須の技術として定着している。それらの多くはアクリレート樹脂を主成分とした光ラジカル硬化技術を利用している。光カチオン硬化を利用した応用は20年前から検討されてきたが使用できる素材の種類が少ない事や性能が十分でなかった事などから実用化されたものは少なかった。しかしながら、ここ数年材料の開発が進展し、光カチオン開始剤、増感剤、樹脂等で使用レベルに有る材料が開発され市販されるようになってきており応用分野も少しづつ広がりを見せている。プリント基板用レジストインキについても紫外線硬化型が使用されており、その主流は光ラジカル硬化型であり代表的なレジストインキとしてはソルダーマスク用液状レジストインキを挙げることができる。日本化薬は、半導体パッケージ封止用のエポキシ樹脂の開発、製造及び販売を行っている。パッケージ封止用途に開発したエポキシ樹脂の応用の一つとして液状ソルダーレジストインキ用樹脂の開発、製造及び販売も行っており現在、リジットな両面、多層基板及びフレキシブル基板に適応できる液状ソルダーレジストインキ用樹脂であるカルボキシル基変性エポキシアクリレート(商品名: KAYARAD TCR シリーズ, PCR シリーズ, CCR シリーズ, ZFR シリーズ及び ZAR シリーズなど)を市場に供給しているが、今回、ドライフィルム化が可能な新しい光カチオン重合性のカルボキシル基変性エポキシ樹脂を開発したのでソルダーレジスト用として提案する。

2 開発の背景

近年、携帯電話やデジタルカメラを初めとする携帯機器

の普及に伴い電子機器の小型軽量化・高速化・高機能が要請され、それに伴ってパッケージやプリント配線基板の更なる高密度化、薄型化、高多層化の要求が高まり高密度実装化が急速に進行している。このような状況の中でソルダーマスク用レジストインキへの要求性能についてもより、高性能・高生産性が要求されており樹脂の開発が必要である。現在の主流は、有機溶剤を含む感光性液状樹脂であるが性能面では、市場からの要求に対応できる面もあるが生産性に優れているとは言い難い。更なる高性能・高生産性や環境への対応等が求められ、近年、ドライフィルム化が強く求められている。

3 開発の動向

ソルダーレジストインキへの光カチオン硬化を利用する試みは従来より色々と行われてきている。例えば、フェノール性水酸基含有樹脂(例:フェノール樹脂)とエポキシ樹脂と架橋剤(例:アルコキシメラミン樹脂)との組合せによる液状ソルダーレジストインキ^①が提案されたが現在の主流である炭酸ソーダ水溶液での現像ができない事や性能面で十分でなかった事などから普及はしていない。又ドライフィルム化の試みは従来より取り組まれていたが、工程面、性能面での問題などから市場へは普及してこなかった。しかしながら最近のレジストに対する高生産性、環境への対応の要求などからドライフィルム化が強く求められてきて、従来の液状レジストインキを脱溶剤化しドライフィルム化したもののが検討されているがシェルフライフや性能面の問題を抱えているのが現状である。

4 KAYARAD CAR シリーズ

ソルダーレジストインキに必要とされる特性としては、感光性、現像性、耐熱性、柔軟性、耐薬品性、密着性、その他等があるがドライフィルム型はシェルフライフが長いことが必要とされる。KAYARAD CAR シリーズは固形のビスフェノール A 型エポキシ樹脂やビスフェノール F 型エポキシ樹脂の水酸基をエピクロルヒドリンを用いてエポキシ化したエポキシ樹脂を出発原料として、構造中にカルボキシル基とエポキシ基を含有させることにより光カチオン重合性で且つ希アルカリ水溶液での現像が可能な設計となっている。

表1 レジストインキの構成

必要特性	構成成分
感光性	<ul style="list-style-type: none"> 光カチオン重合性基含有化合物 (例、エポキシ樹脂) 光カチオン重合開始剤 光カチオン重合増感剤
現像性	<ul style="list-style-type: none"> カルボキシル基含有化合物
耐熱性	<ul style="list-style-type: none"> 熱硬化性樹脂
難燃性	<ul style="list-style-type: none"> 難燃剤、難燃助剤
塗工性	<ul style="list-style-type: none"> 溶媒 (ドライフィルム化する場合は蒸発回収) 消泡剤 分散剤 レベリング剤 チクソ剤 各種フィラー

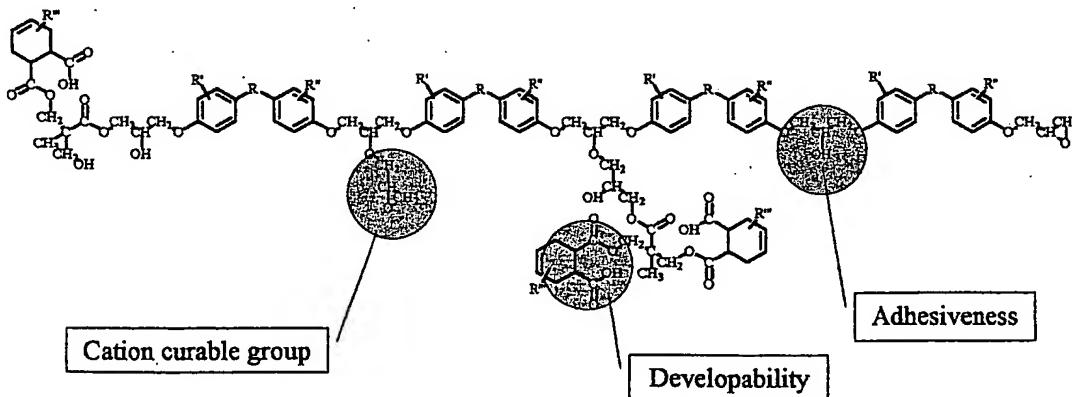


図1 KAYARAD CAR シリーズの代表的な構造式

4.1 ソルダーレジストインキの構成

表1にKAYARAD CAR シリーズを主成分とした希アルカリ現像可能なレジストインキの組成を示した。希アルカリ現像性はKAYARAD CAR シリーズの酸価 (mgKOH/g)を調整することにより付与できる。感光性能は、紫外線を照射後、現像する前に加熱工程を加える事 (図2に加熱処理 (加熱温度及び加熱時間) と感光性の関係を示す。) や光カチオン重合増感剤の選択により (図3に、増感剤の種類と感光性能の関係を示す。) 向上することが可能である。いずれにしても様々な成分を組み合わせ最適化の検討は必要ではあるがソルダーレジストとしての性能を満足し、リジット基板あるいはフレキシブル基板に適応できるソルダーレジスト用ドライフィルムを作ることが

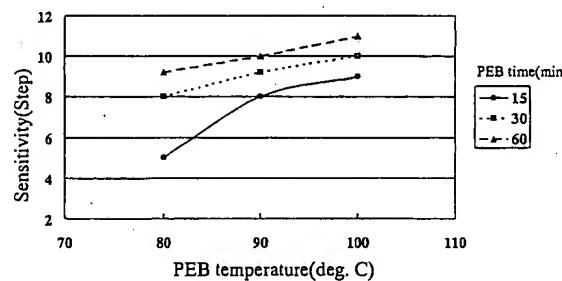


図2 加熱処理 (PEB) の感光性に及ぼす影響
光カチオン硬化は、光照射後の加熱処理によってその感度を劇的に改良できる。
図2は、アントラゼン系増感剤を添加した組成物に500mJ/cm²の光照射を行い、その後加熱処理を行ったときの残膜するステップ段数との関係をプロットしたものである。温度が高いほど、又処理時間が長いほど、残膜するステップ段数が多くなり感度が高くなることを示している。

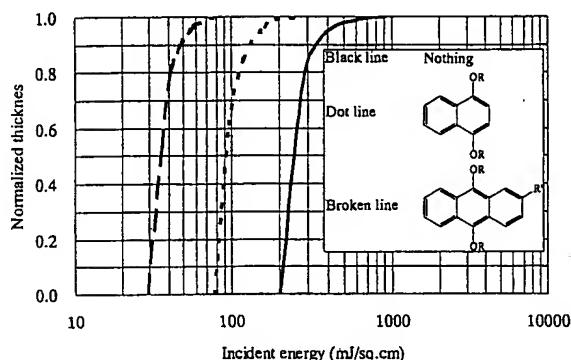


図3 光カチオン重合増感剤の種類と感光性

金属基板上にレジストインキの塗膜を塗布・乾燥し、この膜厚(T_0)を初期膜厚とした。その後光照射を行い80℃、30分間ポストエクスピジャーーベーク(PEB)処理を行い、次いで1%炭酸ソーダ水溶液で現像した。現像後の塗膜の膜厚(T)を測定し各照射量に対して残膜率($T \times 100/T_0$)をプロットした。増感剤を使用しない場合は200mJ/cm²からゲル化が開始し700mJ/cm²でほぼ100%残膜する。増感剤を添加した場合はゲル化に必要な照射量が小さくなり感度がUPしている。特にアントラゼン系の増感剤の効果が顕著であり未添加の場合に比較して8~9倍の増感効果がある。

可能である。

4.2 使用法及び特徴

KAYARAD CARシリーズを使用したソルダーマスク用液状レジストインキやドライフィルムは、CARシリーズを主成分とし、それ以外の成分としてエポキシ樹脂、架橋剤(アルコキシメラミン樹脂等)、光カチオン重合開始剤、光カチオン重合増感剤、その他として無機充填剤、消泡剤、レベリング剤、着色剤及び添加剤等を溶解・混合・混練を行い液状レジストインキを作成することができる。ドライフィルム化する場合には比較的容易に揮発しやすい有機溶剤を更に添加し支持フィルム上に塗布し、使用した有機溶剤を揮発させることによりドライフィルムを作成できる。

5 おわりに

KAYARAD CARシリーズは、まだ開発中のものであり化審法を初めとする法規関係は未登録である。今後ソルダーレジスト用途以外への応用展開が進み、このシリーズが広く普及することを期待している。

表2 KAYARAD CARシリーズの物性と特徴

物性	特徴
固形分エポキシ当量	900~1200
固形分酸価(mgKOH/g)	80~110

• 希アルカリ水溶液(例、1%炭酸ソーダ)で現像できる。
• 基板との密着性、耐熱性に優れている。

文 献

1) 特開平5-273753, 特開平6-41398, 特開平10-228106, 特開平6-41493